

SÉRIE A, N° 1071

N° D'ORDRE :

1915

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. GELOSO

1^{re} THÈSE. — ADSORPTION AU SEIN DES SOLUTIONS SALINES PAR
LE BIOXYDE DE MANGANÈSE ET GÉNÉRALITÉS
SUR CE PHÉNOMÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3^o Novembre 1926 devant la Commission d'examen

MM. JEAN PERRIN..... *Président.*

A. JOB..... } *Examineurs.*
M. GUICHARD ... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1926

SÉRIE A, N° 1071

N° D'ORDRE :

1915

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. GELOSO

1^{re} THÈSE. — ADSORPTION AU SEIN DES SOLUTIONS SALINES PAR
LE BIOXYDE DE MANGANÈSE ET GÉNÉRALITÉS
SUR CE PHÉNOMÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3^e Novembre 1926 devant la Commission d'examen

MM. JEAN PERRIN..... *Président.*

A. JOB..... }
M. GUICHARD ... } *Examineurs*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1926

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... M. MOLLIARD, *Professeur*, Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires.. { P. PUISEUX.
BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.

<i>Professeurs</i>	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVE.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
	C. CHABRIE.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Géométrie supérieure.
	LAPICQUE.....	Physiologie générale.
	VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
	COTTON.....	Physique générale.
	DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY.....	Physique.
	CHARLES PEREZ.....	Zoologie.
	LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie appliquée et géolog. régionale.
	LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	PORTIER.....	Physiologie comparée.
	E. BLAISE.....	Chimie organique.
DANGEARD.....	Botanique.	
MAURAIN.....	Physique du Globe.	
PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.	
WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.	
DUBOSQ.....	Biologie maritime.	
JULIA.....	Mathématiques générales.	
JOB.....	Chimie générale.	
N.....	Géographie physique.	
N.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).	

HÉROUARD.....	Zoologie.
RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
PECHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUGER.....	Chimie analytique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
GUILLET.....	Physique.
MAUGUIN.....	Minéralogie.
BLARINGHEM.....	Botanique.
MICHEL-LEVY.....	Pétrographie.
DEREIMS.....	Géologie.
DONGIER.....	Physique du globe.

Secrétaire..... D. TOMBECK.

R. UNIV.
BIBLIOTHE
LEIDEN

A LA MÉMOIRE
DE
MON PÈRE

*Hommage de profonde admiration
pour sa vie et son œuvre.*

A MONSIEUR MARCEL GUICHARD

Professeur à la Sorbonne

*En témoignage de reconnaissance
et d'affectueux dévouement.*

ADRESSEMENT AU STIN
DES SOLUTIONS SALINES
PAR LE DOCTEUR DE MANGENOT
ET L'ENQUÊTE SUR LE PHÉNOMÈNE

A MA MÈRE

A MA FEMME

ADSORPTION AU SEIN DES SOLUTIONS SALINES PAR LE BIOXYDE DE MANGANÈSE ET GÉNÉRALITÉS SUR CE PHÉNOMÈNE

Par M. GELOSO

INTRODUCTION

Lorsqu'on provoque, par addition de réactif, la formation d'un précipité au sein d'une liqueur contenant des sels solubles, ceux-ci se trouvent souvent entraînés en quantité plus ou moins grande par le précipité.

Ces phénomènes ont reçu le nom d'*adsorption*. Ils ne peuvent s'expliquer ni par une réaction chimique, puisqu'il n'y a pas formation de corps nouveaux, ni par une simple dissolution, puisqu'ils n'en suivent pas les lois générales.

Une condition très importante du phénomène est la production des grandes surfaces.

Il y aura presque toujours adsorption lorsqu'on mettra en présence deux ou plusieurs substances différentes dont l'une, à l'état solide divisé, offre une grande surface de contact.

Depuis plus d'un siècle, des recherches ont été entreprises sur ce sujet qui, malgré la patience et l'habileté des expérimentateurs, reste encore très obscur. On est bien parvenu à énoncer certaines règles générales, mais nous sommes encore loin de connaître la cause première de l'adsorption et les lois qui la régissent.

Je ne donnerai pas ici une bibliographie de la question. Plusieurs auteurs en ont publié d'assez complètes⁽¹⁾. Je me contenterai de passer rapidement en revue les principales méthodes employées et quelques-unes des théories proposées pour l'explication de ces phénomènes.

Techniques expérimentales.

Pour conduire d'une manière sérieuse toute recherche sur l'adsorption, il est nécessaire de s'adresser à des substances dont la nature est parfaitement définie et dont la surface peut être obtenue toujours identique.

Bien des expérimentateurs ont employé comme corps adsorbant des substances mal définies telles que charbon de bois, suie, noir animal, etc. On peut attribuer à cette imprécision des conditions premières, les divergences de résultats obtenus.

La surface de l'adsorbant, elle, est très difficile à mesurer, et quelques rares essais seulement ont été tentés dans ce sens.

Nous citerons Thoulet⁽²⁾, qui opérait sur du quartz pulvérisé et tamisé au travers de mailles à dimensions connues. Il avait ainsi une grossière approximation de la surface offerte à l'adsorption.

Lewis⁽³⁾ déterminait l'adsorption à la surface de séparation de deux liquides non miscibles (eau-huile, eau-mercure).

Enfin M. J. Bancelin⁽⁴⁾ employait du verre sous forme de baguettes cylindriques de faible diamètre, des cuves parallélépipédiques, des billes ou du coton de verre dont le dia-

⁽¹⁾ Voir p. ex. E. TOPORESCU, *Thèse Paris*, 1922.

⁽²⁾ *C. R.*, 1884-1885.

⁽³⁾ *Phil. Mag.*, 15, 1908 et 17, 1909.

⁽⁴⁾ *Thèse Paris*, 1924.

mètre était mesuré à l'aide d'un oculaire micrométrique.

Dans tous les cas, les résultats obtenus n'ont pas une grande précision, soit que la surface soit trop faible, soit que la nature même de l'adsorbant ne conduise pas à une condensation suffisante pour être mesurée avec rigueur.

Il est évident que sur des solides très divisés, l'adsorption est beaucoup plus importante et sa mesure bien plus exacte; mais il devient à peu près impossible d'en mesurer la surface. Tout au plus peut-on déterminer ses variations (chap. III).

Il est donc nécessaire, dans une étude comparative, de connaître les facteurs qui peuvent influer sur la grandeur de cette surface et de se placer toujours dans des conditions identiques, à chaque série d'expériences.

Lorsqu'il s'agit de l'adsorption de substances solubles, les méthodes d'analyse sont de deux sortes. Elles portent sur la solution ou sur la phase solide.

On peut titrer la solution, et de la différence des concentrations, avant et après adsorption, déduire la valeur de l'adsorption.

Cette technique offre l'avantage de ne pas déplacer l'équilibre du système et, en outre, permet de suivre la variation du phénomène dans le temps.

Elle a l'inconvénient de porter sur de très petites différences, puisque, lorsqu'on approche de la *saturation* dans la substance solide, une augmentation de concentration considérable n'entraîne plus qu'un accroissement infiniment faible de l'adsorption.

Cette technique a néanmoins été utilisée par de nombreux expérimentateurs et toutes les méthodes physiques ou chimiques permettant de déceler une différence de concentration ont été employées.

Je laisserai de côté les méthodes chimiques, volumétriques ou pondérales, faciles à imaginer et dépendant de chaque cas particulier.

M. J. Bancelin⁽¹⁾ a employé une méthode colorimétrique pour le dosage des matières colorantes. Cette méthode peut être également employée pour la mesure des solutions contenant des sels métalliques colorés (MnO^4K), ou susceptibles de l'être par addition d'un réactif convenable (sels de cuivre et ferrocyanure de potassium, par exemple). Dans le cas des sels métalliques incolores on peut parfois recourir à la formation d'un louche et employer le néphélémètre indiqué par Richards⁽²⁾ (NaCl et NO^3Ag).

L'étude de l'adsorption des ions H^+ , La^{+++} , Al^{+++} ; Ba^{++} , Mg^{++} , etc., par des grains de gomme-gutte et de mastic, a été entreprise par M. R. Audubert⁽³⁾, en déterminant les mobilités des granules.

A cet effet on introduit dans la suspension deux électrodes entre lesquelles est établie une différence de potentiel. Les granules prennent alors un mouvement de translation parallèle aux lignes de forces du champ électrique et ce déplacement est suivi à l'aide d'un micromètre oculaire.

On peut encore étudier la variation de concentration de la solution par la méthode cryoscopique⁽⁴⁾, ou en déterminant sa conductibilité électrique⁽⁵⁾.

Au premier abord, il semble plus logique d'analyser le précipité lui-même, pour y doser la substance adsorbée. Ce procédé est à l'abri de la critique qu'on peut faire aux méthodes précédemment signalées; cependant il offre encore un grand inconvénient.

Avant toute opération de dosage, il faut évidemment séparer par filtration le précipité de la liqueur. On procède ensuite à un lavage complet du filtre et de la substance, afin

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *Am. chem. soc.*, XXXI, 1904.

⁽³⁾ *Ann. de Phys.*, t. XVIII, 1922, p. 5.

⁽⁴⁾ RICHARDSON (H.-L.) et ROBERTSON (P.-V.), *Chem. Soc.*, t. CXXVII, p. 553; 3, 1925.

⁽⁵⁾ A. CHARRIOU, *Thèse Paris*, 1925.

d'enlever la solution qui les mouille. Ce lavage peut parfois déplacer l'équilibre, celui-ci s'établissant alors entre le composé d'adsorption et l'eau *de plus en plus pure*.

..

Dans l'adsorption des gaz, les procédés diffèrent moins. On mesure le plus souvent la variation de volume ou de pression du gaz, en se servant d'appareils construits sur le principe des thermomètres à gaz⁽¹⁾.

M. M. Guichard⁽²⁾ emploie pour la mesure de l'hydratation, une méthode statique. Elle consiste à placer la substance dans un tube scellé, terminé par un tube calibré qui renferme le liquide fournissant la vapeur. Le niveau du liquide donne à chaque instant la quantité fixée sur la substance.

Signalons enfin qu'on pourrait utiliser fort commodément, la balance à compensation hydrostatique du même auteur⁽³⁾.

Théories de l'adsorption.

De nombreuses théories ont été proposées pour expliquer l'adsorption.

Une condition très importante de la réalisation du phénomène est la production des grandes surfaces. Cette considération, jointe aux résultats obtenus dans ses belles recherches sur l'osmose électrique, ont conduit M. J. Perrin à envisager les entraînements comme résultant de l'électrisation de contact des grandes parois.

Je vais essayer de donner ici un aperçu sommaire de cette hypothèse.

(1) Voir p. ex. A. BENTON, *Jour. of Am. Chem. Soc.*, avril 1923.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, XXXI, 552, 1922.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, XXVII-XXVIII, n° 2, 1925.

On savait depuis Helmholtz, que la différence de potentiel de deux conducteurs au contact est due à l'existence d'une couche double électrique située à leur surface. Une même couche double prend naissance au contact d'un solide et d'un liquide. Elle serait due aux ions existant dans le liquide ; les seuls ions très actifs étant les ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\overset{-}{\text{OH}}$.

Ainsi, immédiatement au contact d'une paroi, baignée par un liquide se trouvent des ions (positifs ou négatifs) qui y adhèrent. En regard et à faible distance, se forme une quantité équivalente d'ions de signe contraire, assez éloignés de la surface solide pour être mobiles avec le liquide et par suite, ne pas intervenir dans l'électrisation de la paroi.

Supposons maintenant, au sein de la liqueur, des ions provenant de la dissociation électrolytique du sel soluble. Suivant que la liqueur sera acide ou basique, corrélativement, selon qu'apparaît sur la paroi une couche adhérente d'ions $\overset{+}{\text{H}}$ ou $\overset{-}{\text{OH}}$, des ions négatifs ou positifs du sel soluble seront fixés sur cette paroi par attraction électrique.

La paroi se trouve donc recouverte d'une gaine riche en ions du sel soluble, formant une teinture durable que n'enlèveront pas les lavages ⁽¹⁾.

Mais en dehors de ces actions électriques, il convient de tenir compte des phénomènes de cohésion, d'attraction capillaire, etc.

Les résultats de l'expérience ne donnent en somme qu'une résultante.

Désignons par α_e l'action d'origine électrique,
par α_c l'action de cohésion *que nous ne pouvons mesurer*.

Nous observerons une action $A = \alpha_e + \alpha_c$.

S'il se trouve donc un entraînement d'ions positifs, même en l'absence d'ions $\overset{-}{\text{OH}}$, c'est-à-dire en liqueur acide, on en

(1) Voir FRION, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1908.

conclura seulement que le terme α_c est nettement plus important que le terme α_z qui peut devenir nul, sinon négatif.

Cette restriction rend illusoire toute tentative de vérification expérimentale *quantitative*, tant qu'on n'aura pas déterminé avec exactitude la grandeur des actions cohésives qui se juxtaposent aux actions d'ordre électrique.

A peu près à la même époque M. Reichler⁽¹⁾ proposait une interprétation de ces phénomènes conforme aux lois de la mécanique chimique.

L'hypothèse de cet auteur revient à considérer l'entraînement comme résultant d'un équilibre hydrolitique entre les substances en présence. Il étaya sa théorie sur les travaux de W. Biltz⁽²⁾, relatifs à l'adsorption de l'acide arsénieux par l'hydroxyde ferrique.

Etablissant une équation semblable à celle qui régit l'hydrolyse du sel d'un acide faible et d'une base faible, il en calcula la constante qui conserve une valeur remarquablement fixe pour les solutions diluées⁽³⁾.

La même théorie appliquée aux expériences de Freundlich⁽⁴⁾, sur le pouvoir adsorbant du charbon de sang, conduisit Reichler à des résultats très concordants avec les chiffres trouvés.

Le travail précédent souleva pourtant une discussion entre son auteur et W. Biltz⁽⁵⁾, qui apporta plusieurs objections à cette théorie.

L'équation d'équilibre écrite par M. Reichler est basée sur l'application de la loi d'action de masse à des systèmes dissous.

(1) A. REICHLER, *J. de Chim. Phys.*, 1909, pp. 362-497.

(2) W. BILTZ, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1904, p. 3138.

(3) L'équation d'équilibre s'établirait ainsi : arsénite ferrique + eau $\rightleftharpoons$ hydrate ferrique + acide libre.

(4) FREUNDLICH, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 57, p. 385, 1907.

(5) W. BILTZ, *J. de Chim. Phys.*, 1909, p. 570.

Or, le système envisagé n'est pas homogène, puisqu'il contient l'hydroxique ferrique et le sel ferrique de l'acide arsénieux à l'état solides, alors que l'acide libre est dissous.

La mécanique chimique des systèmes hétérogènes, ne conduirait évidemment pas aux mêmes résultats et serait en désaccord avec l'expérience.

Après avoir continué la discussion, M. Reichler sembla abandonner sa première hypothèse.

Reprenant alors la formule de Freundlich (voir p. 10), il remarqua qu'elle résultait de l'équation différentielle :

$$\frac{dy}{dc} = \frac{y}{m} \frac{1}{c}$$

à laquelle il donna l'interprétation suivante :

Considérons une substance soluble, répartie entre une phase solide et une phase liquide suivant les concentrations y et c . Le liquide et le solide montrent chacun une avidité particulière pour la substance, proportionnelle aux avidités qu'ils ont déjà satisfaites. Mais si la solution peut satisfaire pleinement son avidité, il n'en est pas de même pour la phase solide qui, elle, ne peut retenir qu'une fraction $\frac{1}{m}$ des molécules qu'elle sollicite.

Dans le cas où le phénomène est réversible, on a cherché à résoudre la question par un raisonnement purement thermodynamique, en se basant sur les considérations de W. Gibbs relatives à l'équilibre des substances hétérogènes.

Des vérifications expérimentales de cette théorie ont été entreprises avec un certain succès d'ailleurs par MM. Donau et Mc Lewis ⁽¹⁾, Lewis ⁽²⁾, Donnan et Barker ⁽³⁾, J. Bancelin ⁽⁴⁾, sur des corps incapables de réagir chimiquement entre eux.

⁽¹⁾ *Phil. Mag.*, p. 1908, 1909.

⁽²⁾ *Zeit. phys. chem.*, 1910.

⁽³⁾ *Proc. Roy. Soc.*, 85 A 1911, p. 557.

⁽⁴⁾ *Loc. cit.*

D'après cette théorie, la quantité de corps dissous, condensé par unité de surface, serait liée à la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration, c'est-à-dire que si une substance dissoute a la propriété d'abaisser la tension superficielle de la solution (à la surface de séparation de la phase liquide et d'une autre phase), cette substance existe à une concentration plus élevée dans la couche superficielle qu'au sein de la solution. Tout se passe comme si elle se précipitait sur les corps en contact.

C'est d'une façon analogue que MM. Dutoit et Grobet ⁽¹⁾ envisagent le mécanisme de l'entraînement : « Par adsorption, il y a à la surface du précipité, augmentation de concentration du sel qui ne devrait pas précipiter, le produit de solubilité peut être atteint localement de cette manière, ce qui provoque un entraînement solide ». Et ils suppriment l'adsorption par agitation énergétique de la solution.

Certains auteurs ⁽²⁾, enfin, s'inspirant de la distinction établie par Langmuir ⁽³⁾ entre les adsorbants actifs (métaux divisés) et inertes (noir animal) distinguent deux adsorptions. L'une est *primaire*, sélective et irréversible ; l'autre secondaire, dépend des points de fusion et d'ébullition des substances en présence.

Cet exposé rapide de la question montre la diversité des conceptions en présence. Les uns assignent au phénomène une origine essentiellement physique ; d'autres le rangent dans la catégorie des réactions chimiques. Ces différentes théories trouvent d'ailleurs des vérifications expérimentales satisfaisantes ; mais il n'est pas rare de voir des auteurs formuler des hypothèses très différentes en s'appuyant sur des résultats identiques.

⁽¹⁾ *Journ. de chim. phys.*, t. XIX, p. 328.

⁽²⁾ Voir *Journ. of Am. Chem. Soc.*, t. XL, p. 1400, 1918.

⁽³⁾ A. BENTON, *loc. cit.*

Formules d'adsorption.

De nombreuses formules ont été proposées pour représenter la marche du phénomène. La plupart sont purement empiriques et ne traduisent qu'une partie seulement des résultats. Parmi ces dernières, nous citerons celle établie par Freundlich :

$$(1) \quad \frac{y}{q} = Kc^m$$

où y est la quantité de substance adsorbée, q la quantité d'adsorbant, c la concentration du sel en solution à l'équilibre, K et m sont des constantes. Cette formule ne rend pas compte du fait que la quantité adsorbée tend en général vers une limite maxima quand la concentration augmente.

Pour exprimer cette particularité Schmidt ⁽²⁾ préconise la formule :

$$\text{Log} \frac{s}{s-a} \quad Aa = \frac{C}{K}$$

dans laquelle s représente l'adsorption maxima, a la quantité adsorbée, C la concentration ou pression, A et K des constantes.

D'autres formules ont été déduites de considérations théoriques.

W. Gibbs, comme on l'a vu plus haut, établit sa relation sur des bases thermodynamiques. Son hypothèse peut se formuler ainsi :

$$X = - \frac{c}{RT} \frac{df}{dc}$$

X étant la quantité condensée par unité de surface, c la concentration et f la tension superficielle, R et T conservent la signification qu'ils ont dans la théorie des gaz.

(1) FREUNDLICH, *loc. cit.*

(2) SCHMIDT, *Zeit. f. phys. chem.*, 74. 689, 1909; 77. 641, 1911; 83. 674, 1913.

M. Perrin ⁽¹⁾ suppose que, si une couche monomoléculaire se forme à la surface de séparation de deux phases, un équilibre statistique s'établit entre la solution et la couche d'adsorption.

Il en déduit une courbe universelle qui est tracée en portant en abscisses $\log x$ et en ordonnées $\log \frac{x}{1+x}$ (x étant un paramètre).

Cette courbe se superpose bien à celle tracée expérimentalement dans l'adsorption de l'albumine par le carbonate de baryte, du violet cristallisé par une surface de verre, et acceptablement dans le cas de l'adsorption de l'ammoniac par le charbon de noix de coco.

Dans une récente étude sur le mécanisme de l'adsorption des ions, M. Audubert et Mlle Quintin ⁽²⁾ remarquent que les facteurs d'action du phénomène sont indépendants de la paroi. Dans ces conditions et en s'appuyant sur les règles de l'électrisation de contact, ils supposent que les ions d'un électrolyte se fixent sur la substance, jusqu'au moment où leur pression P dans la portion adsorbée équilibre à la fois leur pression osmotique p dans le liquide et l'attraction électrostatique.

En calculant la valeur de la différence de potentiel à l'équilibre et en exprimant que P est proportionnel à σ^2 (σ étant la densité des charges ioniques fixées), on parvient à la formule :

$$\sigma = \alpha(e^{\beta s_0})^{\frac{1}{2}} C^{\frac{1}{2}} = A^{\frac{1}{2}} C^{\frac{1}{2}}$$

s_0 étant la densité de charge électrique de la paroi, ν désignant la valence de l'ion, α , β et A des constantes.

Un certain nombre de travaux vérifient cette théorie.

⁽¹⁾ Communication à la Société de Chimie Physique, 11 avril 1923.

⁽²⁾ *C. R.*, 180, p. 513, 1925.

Plan du travail.

Le titre de l'ouvrage indique le but que je me proposais : étudier systématiquement un phénomène d'adsorption et en dégager, autant que possible, des généralités permettant d'en saisir le mécanisme.

De nombreuses difficultés, tant expérimentales que théoriques, ne m'ont pas permis de résoudre le problème dans toute son ampleur, malgré un effort de plus de six ans et les précieux conseils dont j'ai été entouré.

Néanmoins, j'espère que les résultats obtenus pourront faciliter les recherches ultérieures, être de quelque utilité dans une interprétation définitive de ces phénomènes.

Le présent ouvrage est divisé en trois parties.

Dans la première partie j'ai étudié l'adsorbant, sa constitution et ses variations pendant la condensation des substances étrangères.

Dans la seconde partie, j'ai déterminé l'influence des différents facteurs sur le phénomène d'adsorption et ai cherché à en tirer des conclusions d'un ordre général.

Les résultats expérimentaux figurent aux chapitres I^{er}, II et III.

Au chapitre IV sont exposées les conceptions théoriques et hypothèses déduites de ces recherches.

Dans la troisième partie, j'ai mis en évidence le pouvoir adsorbant du bioxyde de manganèse colloïdal et expliqué ainsi les anomalies qui se produisent dans la réduction du permanganate par l'acide arsénieux.

Enfin, en appendice, se trouvent des applications, théoriques et analytiques, qui n'avaient pas leur place dans le cadre immédiat de l'ouvrage.

Le choix du bioxyde de manganèse comme adsorbant résulte de l'origine de ce travail. Je me proposais de faire

une étude critique du dosage du manganèse par le procédé Knorre ⁽¹⁾. J'en ai extrait ici quelques-uns des résultats expérimentaux exposés dans la première partie ainsi que la méthode d'analyse du manganèse (appendice).

C'est ce problème qui, traité par la suite au point de vue physico-chimique, m'a permis de ramener les variations de composition du bioxyde de manganèse au phénomène général de l'adsorption.

Je suis heureux de remercier M. H. Le Châtelier, membre de l'Institut, professeur honoraire à la Sorbonne, qui a bien voulu s'intéresser de très près à ce travail et en communiquer les résultats essentiels à l'Académie des sciences ⁽²⁾.

Je remercie M. A. Job, professeur à la Sorbonne, qui m'a accueilli dans son laboratoire et auprès duquel j'ai trouvé un appui et des conseils précieux.

J'exprime ma profonde reconnaissance à M. M. Guichard, professeur à la Sorbonne. Depuis le début de cette étude, il n'a cessé de m'aider et de m'encourager. Grâce à son accueil bienveillant, à son enseignement, j'ai pu redresser beaucoup d'erreurs et surmonter les difficultés auxquelles je me heurtais.

Je n'oublierai pas enfin que c'est au concours matériel de la fondation Edmond de Rothschild que je dois d'avoir pu terminer ces recherches.

⁽¹⁾ Cette étude a été effectuée en collaboration avec M. P. NICOLAR-NOR et publiée aux *Annales de Chimie analytique* (mars et avril 1922). Je le prie d'accepter ici mes remerciements pour sa précieuse collaboration et l'affectueux intérêt qu'il m'a toujours témoigné.

⁽²⁾ *G. R.*, t. CLXX, mars 1920 ; t. CLXXI, décembre 1920 ; t. CLXXIV, juin 1922 ; t. CLXXVI, juin 1923 ; t. CLXXVIII, mars 1924.

PREMIÈRE PARTIE

VARIATION CONTINUE DE LA CONSTITUTION DE L'ADSORBANT.

Principe de la méthode de précipitation du bioxyde de manganèse et généralités sur sa composition.

Au cours de cette étude, nous avons employé le bioxyde de manganèse précipité comme corps adsorbant. Il existe de nombreuses méthodes permettant d'obtenir cette substance. Nous l'avons formée en oxydant la solution d'un sel manganéux et avons utilisé à cet effet le procédé Knorre. Il consiste, comme on le sait, à projeter dans une solution sulfurique de sulfate de manganèse, portée à la température d'ébullition, une quantité suffisante de persulfate d'ammoniaque. Le bioxyde de manganèse se sépare de la solution et forme un précipité noir gélatineux. D'ailleurs si cette précipitation est effectuée en présence de sels étrangers solubles, de sulfate ferrique par exemple, la coloration du précipité varie du noir jusqu'au marron foncé pour des concentrations relativement grandes de sulfate de fer. Il semble logique d'attribuer ce changement graduel de coloration à la présence de la substance étrangère au sein même de la phase solide. Quelques expériences préliminaires ont confirmé cette hypothèse. *Les précipités renferment toujours une partie du sel soluble, dont il est impossible de se débarrasser même par des lavages très prolongés.* C'est là un des caractères des phénomènes d'adsorption.

Le choix du support solide semblait nous mettre à l'abri des critiques faites à de nombreuses recherches sur l'adsorption où la phase solide est chimiquement mal définie. Le

bioxyde est en effet un degré d'oxydation normale du manganèse et on aurait pu espérer qu'en partant de substances très pures la composition du précipité correspondrait à sa formule théorique.

Cependant, en examinant la question de plus près, on voit, d'après les exemples cités par les auteurs, qu'il est très difficile, sinon impossible, d'obtenir par voie humide du bioxyde de manganèse ayant pour formule MnO^2 .

Quelle que soit la manière de le former, par oxydation ou par réduction, l'analyse accuse toujours un déficit en oxygène.

Certains assignent à ces précipités les formules $(\text{MnO}^2)_n\text{MnO}$, les considérant comme des manganites manganéux.

Le nombre de ces manganites serait considérable. C'est ainsi qu'on a signalé $10\text{MnO}^2\text{MnO}$ ⁽¹⁾, $9\text{MnO}^2\text{MnO}$ ⁽²⁾, $5\text{MnO}^2\text{MnO}$ ⁽³⁾, etc... Parfois les rapports entre le manganèse et l'oxygène sont plus compliqués encore. En réduisant le permanganate, par exemple, on peut obtenir des formules variant depuis $\text{MnO}^{1,66}$ (Réduction par l'acide oxalique) à $\text{MnO}^{1,99}$ (Réduction par un sulfite) ⁽⁴⁾.

Il est à remarquer que ces chiffres varient eux-mêmes, avec le mode de formation, suivant la concentration en permanganate et selon qu'on opère en liqueur alcaline ou acide.

Avant de commencer les essais sur l'adsorption proprement dite, il fallait donc déterminer d'une façon certaine la composition du précipité manganique.

Il fallait rechercher en outre si cette composition primitive changeait au cours de l'adsorption.

Cette dernière étude offrait un double avantage :

1^o D'opérer toujours sur une substance parfaitement définie

2^o De déterminer les rapports entre la constitution du sup-

⁽¹⁾ CARNOT, *C. R.*, 116, p. 1375, 1895.

⁽²⁾ G. CHESNEAU, *Rev. de Métallurgie*, 4, p. 97, 1907.

⁽³⁾ GORGEU, *C. R.*, 108, p. 948, 1893.

⁽⁴⁾ GROEGER, *Chem. Zeit.*, 18, p. 743, 1893.

port solide et la condensation de la substance étrangère sur ce support.

Nous verrons que le précipité formé en l'absence de tout sel étranger soluble contient en effet moins d'oxygène qu'il ne le devrait pour répondre à la formule du bioxyde; que le degré oxydimétrique du précipité varie de façon continue pendant l'adsorption. En dehors de l'intérêt que ces résultats présentent dans l'étude que nous entreprenons, ils conduisent, pour le mécanisme de formation des *oxydes* cités plus haut à une conception toute différente de celle des manganites manganoux. Il y aurait avantage à savoir si dans tous les cas analogues la constitution intime de la phase solide est changée par le fait d'une adsorption. Nous sommes tentés de croire qu'il en est toujours ainsi, quand on opère sur des précipités gélatineux, dérivés de substances colloïdales, dont la composition ne correspond *qu'en gros* aux formules qui leur sont assignées et qui contiennent, le plus souvent, ce qu'on est convenu d'appeler des *impuretés*.

Formule exacte du pseudo-bioxyde précipité en l'absence de sels étrangers.

Lorsqu'on traite un oxyde supérieur du manganèse par un excès de réducteur fort, tel que le sulfate ferreux par exemple, l'oxyde se transforme en sel manganoux tandis qu'une quantité correspondante du réducteur est *brûlée*. Il est aisé de déterminer cette quantité par un titrage en retour. On en déduit l'oxygène actif dans le suroxyde.

Dans le cas envisagé actuellement, nous avons affaire à un *pseudo-bioxyde* qui peut se mettre sous la forme $\text{MnO}^{2-\epsilon}$ ou $\text{MnO}(1-\epsilon)\text{O}^{(1)}$, ϵ représentant un nombre *variable* très petit. Vis-à-vis des réducteurs, tout se passe comme si l'oxygène de cette formule était formé de deux éléments différents par leurs propriétés. L'un, *oxygène combiné*, reste

(¹) Abstraction faite de l'eau d'hydratation.

invariablement fixé au manganèse pour former MnO , l'autre, *oxygène disponible*, a des propriétés oxydantes très marquées. C'est celui qui agira sur le réducteur.

D'où la méthode pour déterminer la formule de l'oxyde cherché.

On part d'une quantité connue de sulfate de manganèse en solution acide. La transformation en pseudo-bioxyde est produite en projetant dans la solution du persulfate d'ammoniaque et portant à l'ébullition pendant 10 minutes. Le précipité recueilli sur filtre est soigneusement lavé à l'eau chaude. On le dissout dans un excès de sulfate ferreux ammoniacal et titre en retour le réducteur inoxydé par du permanganate.

Une difficulté se présente dans ce dosage. Quelles que soient les précautions employées, une trace de manganèse de l'ordre de grandeur de 0 g. 0001 à 0 g. 001, en général, reste en solution. Il faut en tenir compte puisque la quantité de manganèse du précipité est diminuée d'autant. On peut le doser par la méthode Procter Smith ⁽¹⁾ légèrement modifiée ⁽²⁾. A cet effet, on transforme en acide permanganique le sel soluble de manganèse, en ajoutant à la solution chauffée vers 60° du sulfate d'argent et du persulfate d'ammoniaque. L'acide permanganique est alors réduit par une liqueur titrée d'acide arsénieux.

Les résultats trouvés sont consignés dans le tableau suivant :

O_c est l'oxygène combiné au manganèse ;

O_d l'oxygène disponible.

Enfin la quantité de réducteur oxydé est exprimée en cm^3 de permanganate décimal.

⁽¹⁾ PROCTER SMITH, *Rev. de Métall.*, 1903, p. 422.

⁽²⁾ P. NICOLARDOT et A. LÉVI, *Rev. de Métall.*, 16, mai-juin 1919.

TABLEAU I

Dilution : 400 cm³. Acidité sulfurique : 5 cm³.
 Persulfate d'ammoniaque : 10 g.

Mn		O _c	MnO ⁴ K $\left(\frac{N}{10}\right)$ actif	O _d	$\varepsilon \left(= 1 - \frac{O_d}{O_c}\right)$
Total	Echappant à la précipit.				
mg.	mg.	mg.	cm ³	mg.	
348,3	0,2	101,40	125,16	100,13	0,0125
348,3	0,01	101,46	125,34	100,27	0,0118
233,0	0,5	67,73	83,63	66,90	0,0122
233,0	0,3	67,78	83,55	66,84	0,0138
233,0	0,5	67,73	83,63	66,90	0,0122
233,0	0,4	67,75	83,77	67,02	0,0108

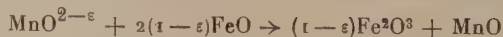
La valeur *probable* de ε est : 0,012. L'oxyde aurait donc pour formule MnO^(2-0,012).

Variation du degré oxydimétrique du précipité sous l'influence de l'adsorption des sels solubles.

La technique employée au paragraphe précédent pour fixer la composition du pseudo-bioxyde est longue et méticuleuse. Elle exige la connaissance exacte du titre de plusieurs solutions. En outre, sa précision serait insuffisante dans l'étude des *variations* de ε . Seule une *méthode différentielle*, réduisant en partie le nombre des opérations peut convenir ici.

On l'établit de la manière suivante :

L'oxydation du réducteur par l'oxygène disponible du précipité se schématise ainsi :



c'est-à-dire qu'à une partie de fer correspondent :

$$\frac{\text{Mn}}{2\text{Fe}} \cdot \frac{1}{1-\varepsilon} \text{ parties de manganèse.}$$

Si l'on préfère exprimer, comme il est d'usage, la quantité de réducteur oxydé par le volume correspondant d'une solution de permanganate de potassium il faut faire intervenir le *titre en fer* t de cette solution.

Dans ces conditions, n étant, d'une façon générale, le nombre de centimètre cubes de permanganate *actif*, la quantité de manganèse contenue dans le précipité sera :

$$n.t. \cdot \frac{\text{Mn}}{2\text{Fe}} \cdot \frac{1}{1-\varepsilon}.$$

D'autre part, on connaît la quantité de manganèse Q prélevée initialement sous forme de sulfate de manganèse. Nous avons dit qu'une certaine partie q de ce manganèse échappait à la précipitation et restait en solution. La quantité de manganèse du précipité sera donc fournie par la relation :

$$Q - q = n.t. \cdot \frac{\text{Mn}}{2\text{Fe}} \cdot \frac{1}{1-\varepsilon}$$

C'est ici que se place l'artifice de calcul permettant de simplifier les opérations.

a) On forme le précipité dans certaines conditions où sa formule est connue (en l'absence de sel soluble étranger par exemple).

On obtient alors, si n_0 est le volume de permanganate actif :

$$Q = n_0.t. \cdot \frac{\text{Mn}}{2\text{Fe}} \cdot \frac{1}{1-\varepsilon_0} + q_0.$$

b) Partant de la même quantité de sulfate manganeux, on précipite le pseudo-bioxyde en faisant varier un des facteurs de sa formation (présence d'une quantité connue de sel étranger, par exemple).

La composition du précipité varie et il vient :

$$Q = nt \cdot \frac{\text{Mn}}{2\text{Fe}} \cdot \frac{1}{1-\varepsilon} + q.$$

En négligeant les infiniment petits du second ordre, on obtient par un calcul facile :

$$\varepsilon = \frac{n_0(1 + \varepsilon_0) - n}{n} + \left[\frac{q_0 - q}{nt} \cdot \frac{2\text{Fe}}{\text{Mn}} \right].$$

Ainsi, connaissant ϵ_0 , ce qui résulte du paragraphe précédent on obtiendra ϵ par deux lectures d'une burette graduée, bien calibrée. Les formules du précipité se déduiront donc, de *proche en proche* de sa composition, fixée une fois pour toutes ⁽¹⁾.

La nouvelle technique contient donc les opérations suivantes :

Prélever plusieurs fois la même quantité de sulfate manganoux et acidifier par 5 cm³ d'acide sulfurique pur. Ajouter à chaque essai, sauf un, des proportions différentes mais exactement mesurées d'une même substance. Diluer à 400 cm³ et effectuer la précipitation par 15 g. de persulfate à l'ébullition. Les précipités recueillis et lavés sont dissous, chacun séparément, dans une même quantité de réducteur qu'on titre en retour au permanganate.

Le précipité *type*, auquel nulle addition n'a été faite, sert de terme de comparaison et fournit les chiffres n_0 et q_0 .

Les variations de composition des précipités sont déterminées à l'aide de cette méthode dans les tableaux suivants,

A. — Composition du précipité obtenu en présence de fer.

Le fer est introduit dans la solution initiale sous forme d'alun ammoniacal. Nous avons été amené à porter notre choix sur ce sel ferrique parce qu'à l'état pur il ne contient pas trace de manganèse.

(1) La concentration des liqueurs ne figure plus dans la relation qui donne ϵ , ni la quantité de manganèse initiale, pourvu qu'elle reste la même dans chaque série d'essais. En réalité, le titre t de la liqueur de permanganate se retrouve dans le terme entre crochets, mais celui-ci, n'est qu'un terme correctif, très petit, où la connaissance approximative seulement de t suffira largement.

Il faut ajouter, enfin, que les causes d'erreurs seront bien diminuées du fait qu'on opère en série.

Les proportions de fer ajoutées sont exprimées en molécules-milligrammes par litre.

TABLEAU II

Conditions initiales $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mn (sous forme de SO}_4\text{Mn)} : 230 \text{ mg. environ.} \\ \text{Acidité sulfurique : } 5 \text{ cm}^3 \text{ de SO}_4\text{H}_2 \text{ à } 66^\circ \text{ B}^\circ. \\ \text{Dilution totale } 400 \text{ cm}^3. \\ \text{Persulfate d'ammoniaque : } 10 \text{ g.} \end{array} \right.$

Fe ajouté à la sol. (mol. mg. p. litre)	MnO ⁴ K actif $n \text{ cm}^3$	Mn Echappant à la précipit. $q \text{ mg.}$	ϵ
0 0,34 0,55 1,16 1,85	$n_0 = 64,31$ 64,51 64,56 64,66 64,81	$q_0 = 0,36$ 0,32 0,36 0,45 0,29	$\epsilon_0 = 0,012$ 0,0095 0,0086 0,0065 0,0050
0 1,84 2,61 3,44	$n_0 = 64,21$ 64,71 64,71 64,61	$q_0 = 0,23$ 0,18 0,36 0,79	$\epsilon_0 = 0,012$ 0,0050 0,0040 0,0035
0 0,46 0,97 1,55 2,18 2,92	$n_0 = 77,42$ 77,70 77,85 77,95 78,05 77,85	$q_0 = 0,13$ 0,14 0,13 0,17 0,11 1,08	$\epsilon_0 = 0,012$ 0,0088 0,0069 0,0064 0,0044 0,0037

Pour continuer les déterminations de ϵ , qui s'écarte de plus en plus de la valeur fondamentale $\epsilon_0 = 0,012$, nous avons préféré rapporter leurs nouvelles valeurs à la base $\epsilon_{2,61} = 0,0040$. Ce chiffre a été soigneusement contrôlé dans plusieurs essais particuliers.

Ceci revenait donc à adopter pour *solution type*, une solution renfermant 58 mg. 2 de fer et étendue à 400 cm³.

Enfin, pour le titrage, on s'est servi d'une solution de permanganate moitié plus faible que la précédente, afin d'obtenir de plus grandes différences de lecture.

TABLEAU III

Fe ajouté à la sol. (mol. mg. p. litre)	MnO ⁴ K actif $n \text{ cm}^3$	Mn Echappant à la précipit. $q \text{ mg.}$	ε
2,61	$n_{2,61} = 134,85$	$q_{2,61} = 0,16$	$\varepsilon_{2,61} 0,0040$
6,98	134,95	0,34	0,0024
15,65	135,1	0,34	0,0013
41,90	135,2	0,34	0,0006
93,88	135,25	0,41	$< 0,0001$

Ainsi la valeur de ε diminue constamment. *Par addition de fer à la solution initiale, le degré oxydimétrique du composé varie de façon continue et prend toutes les valeurs intermédiaires entre MnO^{1,988} et MnO².*

Dès maintenant nous pouvons dire qu'il y a une relation étroite entre l'adsorption du fer et la constitution du précipité.

B. — Composition du précipité obtenu en présence de nickel.

Les déterminations en présence d'un sel de nickel s'effectuent suivant la même méthode. Il y a lieu cependant de signaler une petite difficulté, qui peut fausser les résultats et qui, en fait, nous a tout d'abord conduit à des conclusions erronées.

On s'est servi dans ces opérations de sulfate de nickel dont la solution est plus ou moins bleue suivant la concentration. Pour doser le manganèse restant en solution, à la fin de l'essai, on le transformait en acide permanganique, rouge-violet, qu'il s'agissait de titrer à l'acide arsénieux. Souvent, après peroxydation, la solution devenait incolore, semblant ne renfermer aucune trace de manganèse. Cette interprétation était inexacte. En réalité la coloration de l'acide per-

manganique se superposant à sa complémentaire, fournie par le sulfate de nickel, donnait la sensation de lumière blanche lorsque les concentrations étaient convenables.

Comme vérification on a renouvelé cette décoloration totale en versant du permanganate en quantité suffisante dans des solutions bleues de sel de nickel.

On peut tourner la difficulté et doser néanmoins le manganèse restant en solution, mais avec moins de précision que par la méthode de titrage. A cet effet, on préparait une solution identique à celle étudiée, mais ne contenant pas trace de manganèse. On y versait alors, goutte à goutte, une solution très étendue de permanganate, titrée par rapport à l'acide arsénieux. Le bleu s'atténuaît et l'on s'arrêtait quand la solution était devenue incolore. Il est clair que la quantité de permanganate versée correspondait alors à la proportion d'acide permanganique existant dans la solution à titrer. D'où la proportion de manganèse échappée à la précipitation.

TABLEAU- IV

Conditions initiales { Mn (sous forme de SO^4Mn) 230 mg. environ.
Acidité sulfurique 5 cm^3 SO^4H^2 à 66° Bé.
Dilution totale 400 cm^3 .
Persulfate d'ammoniaque 10 g.

Ni ajouté à la sol. (mol. mg. p. litre)	MnO ⁴ K actif <i>n</i> cm^3	Mn Echappant à la précipit. <i>q</i> mg.	ϵ
0 4,15 8,31	$n_0 = 80,60$ 80,95 81,20	$q_0 = 0,11$ 0,22 0,22	$\epsilon_0 = 0,012$ 0,0076 0,0045
8,31 16,61	$n_{8,31} = 81,85$ 82,10	$q_{8,31} = 0,18$ 0,18	$\epsilon_{8,31} = 0,045$ 0,0015
16,61 20,75 24,92	$n_{16,61} = 82,00$ 82,10 82,10	$q_{16,61} = 0,22$ 0,05 0,36	$\epsilon_{16,61} = 0,0015$ 0,0005 0,0002

Comme l'adsorption du fer, celle du nickel a une grande influence sur la composition du précipité. Pour des proportions croissantes de nickel le précipité tend de plus en plus vers la formule théorique MnO^2 .

Influence de l'acidité.

On verra plus loin que l'acidité de la phase liquide varie pendant l'adsorption du sel soluble.

D'autre part, nous aurons à déterminer au cours de cette étude, l'influence de l'acidité sur l'adsorption et opérerons, par conséquent, sur des solutions plus ou moins acides.

Dans le but de connaître toujours la composition exacte de la phase solide, nous avons entrepris de déterminer l'influence de l'acidité sur le degré oxydimétrique du pseudo-bioxyde.

Cette étude était d'autant plus utile, que d'après Ledebur ⁽¹⁾ et Heicke ⁽²⁾ le précipité semble renfermer moins d'oxygène lorsque l'acidité de la solution augmente.

Les expériences ont été conduites de manière analogue aux précédentes. On a choisi comme *précipité type* celui qui est obtenu en présence de 5 cm³ d'acide et pour lequel ϵ_3 est égal comme on le sait à 0,012. Dans le tableau suivant on a calculé les différences $\epsilon - 0,012$.

Nous dirons, dès maintenant, que *l'influence de l'acidité sur la composition du pseudo-bioxyde est négligeable sinon nulle*.

On notera seulement que la quantité de manganèse échappant à la précipitation augmente avec l'acidité de la solution. Ce seul fait, que ne semble pas avoir remarqué les auteurs cités plus haut, a pu fausser leurs observations.

(1) LEDEBUR, *Les Laboratoires sidérurgiques*, p. 48, notes.

(2) HEICKE, *Stahl u Eisen*, t. XXIX, 1909.

TABLEAU V

Conditions initiales $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mn (sous forme de SO}_4\text{Mn)} \text{ 230 mg. environ.} \\ \text{Dilution totale 400 cm}^3. \\ \text{Persulfate d'ammoniaque 10 g.} \end{array} \right.$

SO ₄ H ² 66° B ^é cm ³	MnO ⁴ K actif n cm ³	Mn Echappant à la précipit. q mg.	$\varepsilon - 0,012$
5	$n_5 = 65,95$	$q_5 = 0,25$	0
$\frac{1}{20}$	66,61	0,07	- 0,0090
20	65,56	1,44	+ 0,0004
5	$n_5 = 66,35$	$q_5 = 0,13$	0
$\frac{1}{20}$	66,95	0,05	- 0,0088
10	66,28	0,27	+ 0,0004
15	66,35	0,32	- 0,0008

Une dernière série d'expériences a été effectuée en présence de fer (9,34 mol.-mg.) introduits, comme toujours, dans la solution, sous forme d'alun ammoniacal. ε_5 devient égal à 0,0021. On calcule cette valeur par interpolation (Tableau II).

			$\varepsilon - 0,0021$
5	$n_5 = 66,66$	$q_5 = 0,27$	0
10	66,61	0,36	+ 0,0003
18	66,60	0,49	< 0,0001
40	Précipitation incomplète		

Ainsi, quand il prend naissance dans un milieu presque neutre, le pseudo-bioxyde se rapproche de la formule théorique MnO². Avec une goutte d'acide dans 400 cm³ de solution (abstraction faite de l'acidité due à la décomposition du persulfate), on observe une constitution correspondant à la formule MnO^{1,997}.

Pour une faible augmentation de l'acidité, la solution fournit un précipité dont l'oxygène fixé au manganèse diminue rapidement. La diminution atteint bientôt une valeur correspondant pour le précipité à la formule $\text{MnO}^{1,988}$. Cette composition semble d'ailleurs définitive et ne varie plus de façon appréciable pour des concentrations croissantes en acide, allant même jusqu'aux limites expérimentalement possibles.

Influence de la masse.

Dans la suite de ces recherches, nous serons amené à faire varier la quantité d'adsorbant. Nous avons donc déterminé ici l'influence de la concentration initiale en manganèse sur la composition de l'oxyde obtenu par précipitation.

Les essais ont été effectués en présence de fer. A chaque prise d'essai, on ajoute une quantité d'alun de fer tel que le rapport (en mgr.) du fer au manganèse, reste invariablement égal à l'unité.

Nous avons rapporté les calculs ⁽¹⁾ à une solution *type* renfermant 10,604 mol.-mg. de manganèse par litre.

C'est approximativement cette concentration en manganèse que nous avons employée dans tous les essais précé-

(1) Ces calculs s'établissent comme il est indiqué précédemment.

Dans le cas de la solution *type* la quantité de manganèse du précipité s'exprime par la relation

$$Q = n_1 t \cdot \frac{\text{Mn}}{2\text{Fe}} (1 + \varepsilon_1) + q_1.$$

Partons d'une nouvelle quantité, multiple ou sous-multiple simple de la première

$$pQ = nt \frac{\text{Mn}}{2\text{Fe}} (1 + \varepsilon) + q$$

p représentant un nombre simple, entier ou fractionnaire.

Par combinaison de ces deux équations, on obtient la formule à appliquer :

$$\varepsilon = \frac{pn_1(1 + \varepsilon_1) - n}{n} + \left[\frac{pq_1 - q}{nt} \frac{2\text{Fe}}{\text{Mn}} \right].$$

dents. D'après le tableau (II) l'oxyde obtenu correspond à la formule $\text{MnO}^{1,998}$. Ici encore on calculera les différences $\varepsilon - 0,002$.

TABLEAU VI

Conditions initiales { Acidité sulfurique : 5 cm³ SO³H² à 66° Baumé.
Dilution 400 cm³.
Persulfate d'ammoniaque 10 g.

SO ³ Mn prélevé (mol. mg. par litre)	Fer ajouté (mg. par litre)	MnO ³ K actif n cm ³	Mn échappant à la ppion mg.	$\varepsilon - 0,002$
1,060	58,2	6,60	0,13	+ 0,0014
2,121	116,5	13,15	0,47	+ 0,0012
4,242	233,0	26,50	0,26	- 0,0012
5,302	291,2	33,12	0,39	+ 0,0010
10,604	582,5	66,25	0,90	0
15,906	873,6	99,67	0,41	- 0,0004
21,208	1 165,0	132,60	1,26	+ 0,0004

En résumé, les petites différences observées sur ε ne semblent dues qu'aux erreurs inévitables de l'expérience. Elles sont dirigées tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. *On peut en conclure que la proportion de manganèse initial n'influe pas sur le degré oxydimétrique du pseudo-bioxyde.*

Conclusion.

Cette étude a permis de constater *la variation continue de composition d'un oxyde du manganèse.*

Cette variation est produite par l'effet de la condensation sur l'oxyde d'une substance étrangère.

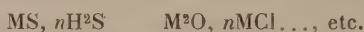
Au premier abord ce phénomène peut paraître étrange, et il est difficile de l'expliquer si l'on continue à l'envisager sous la forme que nous lui avons donnée jusqu'ici.

Au lieu de représenter le pseudo-bioxyde par $\text{MnO}^{1,988}$, décomposons sa formule et écrivons la, approximativement, $80 \text{ MnO}^2 \text{ MnO}$, ce qui revient au même.

Il se présente alors comme un *mélange* d'oxydes, ou mieux, comme du bioxyde de manganèse renfermant, à l'état d'impuretés du manganèse divalent. D'après ce qui précède, la proportion de manganèse divalent qui entre dans la constitution du pseudo-bioxyde peut varier jusqu'à devenir nulle. Par analogie avec la chimie des colloïdes tout ceci s'explique facilement.

On sait, en effet, qu'une *micelle* n'est pas un composé obéissant à la loi des proportions multiples. Elle renferme toujours en plus ou moins grande proportion une impureté. Cette impureté d'ailleurs est *dissimulée* au point de vue chimique.

C'est ainsi que, si l'on voulait représenter un colloïde par une formule, il faudrait lui donner les compositions :



où M représente un métal et n un coefficient variable avec les conditions de formation du colloïde⁽¹⁾.

Ainsi le colloïde d'hydrate ferrique, provenant du chlorure, se représenterait par la formule générale :



dans laquelle n peut varier depuis $1/5$ jusqu'à $1/800$.

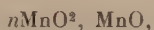
Si, par exemple, on cherche à mettre seul en évidence le degré d'oxydation du fer, en faisant abstraction du chlorure combiné, on trouve toutes les compositions depuis Fe^2O^3 , 2FeO jusqu'à $133\text{Fe}^2\text{O}^3$, FeO ; ce qui ressemble, en gros, aux compositions trouvées pour les bioxydes de manganèse étudiés.

D'ailleurs quelles que soient les théories admises pour expliquer la constitution micellulaire et le rôle chimique de l'im-

(1) Voir J. DUCLAUZ, *Les colloïdes*.

pureté, on constate expérimentalement que cette impureté peut être remplacée par d'autres substances.

Ainsi, la suite des phénomènes observés sur le bioxyde de manganèse devient claire. *Le précipité obtenu est gélatineux; il provient de substances capables d'exister à l'état d'hydrosols et possède en conséquence la composition complexe des micelles :*



dans laquelle n peut varier selon les circonstances de la coagulation.

L'impureté, qui est ici du manganèse divalent est susceptible d'être déplacée, en tout ou en partie, par des substances étrangères telles que les sels de fer, de nickel, et qui se trouvent fixées par adsorption sur le précipité.

Nous aurons l'occasion de comparer, au cours des chapitres suivants, les proportions entre le manganèse divalent (Mn^{II}) déplacé et les substances étrangères adsorbées.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE L'ADSORPTION DES SELS SOLUBLES SUR LES PRÉCIPITÉS DE BIOXYDE DE MANGANÈSE

Dans la première partie de cet ouvrage, on a déterminé quantitativement les relations entre la constitution de l'adsorbant et la proportion de sels étrangers solubles existant dans la solution primitive.

Nous nous proposerons, maintenant, d'étudier la répartition de ces sels étrangers entre la phase liquide et le support solide.

Cette recherche nous entraînera à une étude systématique du phénomène d'adsorption. Incidemment, nous pourrons comparer directement les proportions de l'*impureté* du précipité, déplacées par l'adsorption, aux quantités adsorbées elles-mêmes.

Dans le premier chapitre, nous exposerons les *techniques générales* d'expérimentation suivant lesquelles nous avons conduit ce travail. Leur discussion est nécessaire pour montrer que nos mesures ne peuvent modifier l'équilibre établi et que, dans le phénomène parfaitement défini que nous étudions, les résultats doivent toujours être comparables entre eux, ce que confirme nos expériences.

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Le problème revient à provoquer l'adsorption des sels solubles par un précipité de bioxyde de manganèse et à mesurer ensuite la grandeur du phénomène.

Nous avons opéré de deux façons bien distinctes.

1° En formant le précipité de MnO_2 au sein même de la solution contenant le sel soluble à adsorber ;

2° En mettant le précipité déjà formé en contact avec le sel étranger.

Naturellement, pour éliminer dans la mesure du possible les causes extérieures capables de troubler le phénomène, on a toujours opéré dans les mêmes conditions de temps et de température.

Formation du précipité et adsorption.

Dans le premier cas, les vases à précipiter étaient placés sur un bain de sable entouré et recouvert d'amiante.

Ils étaient surmontés d'un réfrigérant pour éviter la concentration des liqueurs. Les solutions contenant le sulfate de manganèse, le sel étranger soluble et l'acide sulfurique, en proportions déterminées, étaient diluées à 400 cm³. L'ébullition atteinte, on laissait refroidir 2 minutes comptées au chronomètre. Après addition de 15 g. de persulfate d'ammoniaque, on portait le récipient sur le bain de sable où l'ébullition était prolongée 10 minutes.

Dans le second cas, toutes les conditions restant identiques, on produisait la précipitation du bioxyde de manganèse en l'absence de la substance à adsorber. A cet effet, la solution acide de sulfate manganeux étant à l'ébullition, on ajoutait 15 g. de persulfate et prolongeait l'ébullition pendant 10 minutes afin de rassembler le précipité. Des quantités mesurées de la substance soluble étaient introduites alors dans le récipient et après avoir complété à 400 cm³, tout le système était de nouveau porté à la température de l'ébullition pour produire l'adsorption.

Nous avons pu constater au cours de cette étude, que la pureté du persulfate ajoutée influait considérablement sur le phénomène.

La décomposition de cette substance à l'air humide a lieu en effet suivant le schéma :



Le persulfate décomposé augmente donc l'acidité de la liqueur provoquant une rétrogradation de l'adsorption comme nous le verrons par la suite.

En conséquence, et comme le persulfate s'altère à l'air humide, nous ne l'avons donc employé que frais, pur et fréquemment dosé (1).

Mesure de l'adsorption.

La méthode employée consistait à analyser le précipité pour y doser la substance étrangère qui s'y trouve fixée.

Comme nous l'avons fait remarquer plus haut, ce procédé est sujet à une sérieuse critique. La nécessité de laver le précipité après l'avoir séparé de la solution permet de suspecter l'exactitude de l'analyse. Si, en effet, la substance entraînée n'a pas perdu la propriété d'être soluble, par le fait même de sa condensation, chaque lavage est susceptible d'en enlever une partie au précipité. Le résultat trouvé, dépendant alors du nombre de lavages et de la température de l'eau, serait illusoire. Il n'indiquerait plus la constitution réelle de la phase solide à l'équilibre d'adsorption, mais la déterminerait pour un nouvel état d'équilibre, en voie de se produire, entre le matériel adsorbant et l'eau.

(1) A cet effet 2 g. 5 du sel sont dissous dans 250 cm³ d'eau et à 25 cm³ de cette liqueur on ajoute 2 g. 5 de KI. Après une demi-heure on acidifie par 20 cm³ de SO⁴H² normal, et on titre l'iode libéré à l'hypo-sulfite N/10 (1).

Seul était employé le persulfate contenant 92 à 95 o/o de sel pur et la quantité ajoutée était calculée de façon à contenir exactement 15 g. de SO⁴(NH)⁴.

(1) *Chimie et Industrie*, vol. IX, n° 1, janv. 1923 : Caractères de pureté des produits chimiques.

De toute nécessité, il fallait donc nous assurer que, dans les cas étudiés, nos résultats ne se trouvaient pas entachés d'erreurs provenant de cette source.

Contrôle de la méthode de mesure.

Comme vérification de l'*exactitude* et la *fidélité* de cette méthode, nous citerons ici deux expériences de contrôle, effectuées chacune dans des conditions différentes, et conduites avec un soin tout particulier.

Des considérations d'ordre pratique et théorique à la fois, confirmeront les résultats de ces essais.

1° Dans une première expérience, nous avons introduit une grande quantité d'adsorbant (MnO^2) dans une solution très diluée de sulfate de cuivre. Au bout d'un certain temps, la totalité du cuivre était pratiquement adsorbée et la solution ne décelait plus cette substance, même par les réactifs les plus sensibles.

Après avoir filtré le précipité, nous l'avons lavé une dizaine de fois à l'eau chaude, en recueillant chaque fois les eaux de lavage et avons constaté au ferrocyanure qu'aucune trace de cuivre n'était passée en solution.

2° Dans un autre essai, la solution contenait 50 mg. 8 de cuivre. On y précipitait à l'ébullition 230 mg. de Mn environ, sous forme de bioxyde. Après un quart d'heure d'ébullition, la solution était filtrée sur filtre bien sec et recueillie à part. La concentration du cuivre restant en solution, déterminée sur une partie aliquote de cette liqueur, indiquait une teneur totale de 44 mg. 7.

De son côté, le précipité était analysé, après avoir été soumis à de nombreux lavages à l'eau chaude (80° environ), jusqu'à ce que les eaux de lavage ne réagissent plus au ferrocyanure. On y a trouvé 6 mg. 5. Ainsi la totalité de la substance était retrouvée à 1 0/0 près par excès. Rien n'était donc passé dans les eaux de lavage.

3° D'ailleurs au cours de nos expériences, nous n'avons jamais remarqué que des lavages — même prolongés — entraînent une erreur dans les résultats. Chaque essai a été répété 3 ou 4 fois, et bien qu'aucune précaution spéciale n'ait été prise pour rendre les lavages identiques, les divergences maxima, d'une expérience à l'autre, sont inférieures à 3 o/o.

4° Ceci n'a rien d'étonnant puisque, comme on le verra par la suite, ce n'est pas la substance elle-même qui est adsorbée, mais une partie de la molécule. Le cuivre condensé l'est probablement à l'état d'hydrate, certainement pas sous forme de sulfate neutre. Il en est de même pour le fer, le nickel. Ces hydrates sont insolubles, et il n'y a aucune raison pour qu'ils passent en solution avec les eaux de lavage.

. *On peut donc affirmer que la technique employée n'a pas troublé l'équilibre, du moins dans la limite de précision des méthodes d'analyse, ce qui seul importe ici.*

Il en serait probablement autrement si la substance fixée sur l'adsorbant était soluble.

CHAPITRE II

LES FACTEURS ESSENTIELS DE L'ADSORPTION

On peut toujours isoler les principaux facteurs de l'adsorption, telle qu'elle se produit lorsqu'on met en présence un système en solution et une surface solide.

Il suffit, en effet, d'envisager toutes les conditions susceptibles d'apporter un changement aux phases en contact.

Dans ce chapitre, nous étudierons systématiquement l'influence des facteurs suivants dans leurs rapports avec l'ad-

sorption : concentration, nature des substances solubles, acidité de la solution, présence de sels étrangers, grandeur de la surface adsorbante, température.

I. — ADSORPTION PENDANT LA FORMATION DU PRÉCIPITÉ

a) Adsorption du fer ⁽¹⁾.

Séparation du fer et du manganèse. — Plusieurs méthodes s'offraient pour doser le fer contenu dans le précipité, mais tous les procédés classiques, trop longs ou délicats pour être utilisés dans un grand nombre de déterminations, nous ont obligé à essayer pour cette séparation les propriétés du cupferron ⁽²⁾.

Ce sel d'ammonium de la nitrosophénylhydroxylamine précipite en solution acide : cuivre, fer, titane, argent, plomb, mercure, étain, zirconium, vanadium, et doit laisser le manganèse en solution. Cette méthode permettait en outre de dissoudre directement le précipité manganique dans l'acide chlorhydrique étendu.

Quelques essais nous ont montré que la séparation était rigoureusement exacte dans les conditions optima suivantes :

Le précipité est dissous dans une solution chlorhydrique à 15 o/o en volume, on y verse un excès (20 fois le poids présumé) d'une solution aqueuse à 5 o/o de cupferron, fraîchement préparée et on laisse reposer, toujours à froid, pendant un quart d'heure. Le précipité brun et spongieux est filtré sur filtre à grain serré puis lavé avec l'eau chlorhydrique au 1/7 contenant 0,2 o/o de cupferron. Après trois lavages on rince deux fois à l'eau distillée pure et porte à l'étuve à 100°-110°. Le précipité, légèrement humide encore, est placé dans une capsule tarée, munie de son couvercle et calciné à haute température. On pèse alors Fe²O³.

⁽¹⁾ Dans ce qui suit, et pour alléger le texte, nous écrirons : adsorption du fer, du cuivre... etc. à la place de adsorption du composé basique ferrique, cuprique... etc., ce qui, comme on le verra plus loin, serait plus exact.

⁽²⁾ O BAUDISCH, *Chem. Ztg.*, t. XXXV, 1911, p. 915.

Voir aussi :

KLING et LASSIEUR, *Chim. et Industrie*, vol. IV, n° 3, 1920.

Contrôle de la méthode d'analyse.

Poids de Mn introduit dans la liqueur ferrique sous forme SO^4Mn ou Cl^2Mn	Poids de Fe^2O^3 mg.		Mn restant dans le précipité de fer
	Théorique	Trouvé	
233 mg.	344,6	344,5	absence
	336,5	337,2	
	115,5	115,5	
	111,2	111,0	
	11,5	11,4	

Résultats expérimentaux.

La rigueur de ce procédé et sa rapidité nous ont permis d'effectuer les essais dont les résultats sont consignés dans les tableaux suivants.

Les concentrations dans la phase liquide sont exprimées en molécules-milligrammes par litre et les chiffres indiquant

TABLEAU I

Concentrations en mol. mg. par litre $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mn} : 10,695 \\ \text{SO}^4\text{H}^2 : 150,5 \end{array} \right.$

Fe		Adsorbé	Précipité manganique	
Ajouté à la solution	Restant en solution (différence)		Mn^{II}	Mn^{IV} (différence)
0	0	0	0,132	10,563
0,50	0,03	0,47	0,090	10,605
1,00	0,13	0,87	0,072	10,623
1,99	0,77	1,22	0,050	10,645
2,74	1,39	1,35	0,040	10,655
3,48	1,99	1,49	0,035	10,660
4,98	3,19	1,79	0,027	10,668
7,47	5,35	2,12	0,020	10,675
12,44	9,74	2,70	0,012	10,683
24,90	21,27	3,63	0,005	10,690
45,73	41,07	4,66	0,002	10,693
91,70	86,01	5,69		
123,43	117,40	6,03		
152,76	146,43	6,33		
231,42	224,46	6,96		
362,12	354,75	7,37		
515,85	508,33	7,52		
			0,000	10,695

les quantités adsorbées représentent des molécules-milligrammes.

Dans le tableau ci-dessus, on a laissé constante la quantité de manganèse, faisant varier dans les proportions de 1 à 1 000 les concentrations initiales en fer.

Dans les deux dernières colonnes, nous indiquons les concentrations respectives en Mn divalent (MnO) et en Mn tétravalent (MnO^2) du précipité manganique, déterminées dans la première partie.

Ces quantités sont déduites, par un calcul facile, de la connaissance de ϵ et de sa variation en fonction du fer.

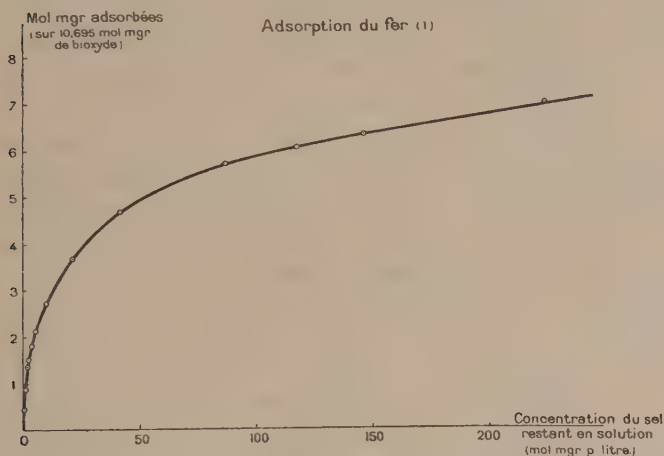


Fig. 1.

Considérations sur l'adsorption du fer.

L'examen des trois premières colonnes nous montre que le phénomène suit les règles générales de l'adsorption :

1° *La concentration dans l'adsorbant varie beaucoup moins vite que la concentration dans le liquide.*

Alors que cette dernière augmente dans la proportion de 1 à 1 000, la quantité de fer adsorbé croît de 0,465 à 7,52, soit dans la proportion de 1 à 16.

2° *L'adsorption est beaucoup plus caractérisée pour les solutions diluées que pour les solutions concentrées.*

Alors que 93,4 o/o du fer, ajouté dès la première addition, sont retenus sur l'adsorbant, celui-ci n'en retient plus que 14,5 o/o dans la dernière expérience.

3° *Il existe en outre une sorte de saturation du précipité.*

Cette saturation d'ailleurs ne semble pas correspondre à la formation d'un composé chimique défini, à moins d'admettre que dans le cas étudié il ne se forme un manganite ferrique à formule très compliquée, hypothèse que nous ne conserverons pas *a priori*.

4° On voit encore que le *manganèse divalent se trouve déplacé par le fer adsorbé*. Il y a cependant une disproportion singulière entre les quantités de fer adsorbé et de Mn déplacé, puisque le déplacement de 1 mol. 30 de Mn nécessite l'adsorption de 46 mol. 65 de fer. D'ailleurs les premières portions de fer adsorbé déplacent une quantité relativement beaucoup plus forte de Mn que les dernières. Enfin et comme on le verra par la suite l'origine du phénomène n'est pas dans la phase solide, mais celui-ci dépend uniquement de l'état initial de la solution primitive.

Constitution moléculaire du sel adsorbé.

Nous avons essayé de déterminer si le sel était adsorbé sous forme de sulfate de fer ou d'hydrate ferrique.

A cet effet la phase solide était dissoute dans l'acide chlorhydrique et le soufre dosé à l'état de sulfate de baryte.

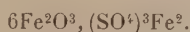
Nous avons remarqué que le soufre trouvé dépendait du nombre de lavages du précipité manganique. Il semble donc difficile de tirer une conclusion définitive de ces expériences. Un fait cependant est certain, c'est que *la majeure partie du fer se trouve adsorbée sous forme d'hydrate*.

Ainsi, après de faibles lavages (jusqu'à ce que les eaux de

lavage ne réagissent plus au ferrocyanure), on trouve, pour des solutions contenant 0 g. 233 de Mn, 5 g. 5 de SO^4H^2 et diluées à 400 cm. :

Fe		S
Dans la solution initiale (g.)	Adsorbé (g.)	
0,118	0,0409	{ 0,0039
		{ 0,0029
		{ 0,0025
0,590	0,0826	{ 0,0094
		{ 0,0099
		{ 0,0126
1,180	0,1087	{ 0,0231
		{ 0,0121
		{ 0,0158
2,360	0,129	{ 0,0164
		{ 0,0161

Ceci pourrait correspondre en moyenne à un sel basique se présentant sous la forme :



Mais des lavages prolongés entraînent de l'acide sulfurique. On peut même penser que pour des lavages infinis il n'en resterait plus dans le précipité.

Aucune conclusion certaine ne s'impose.

Dans le premier cas (lavages faibles), l'acide trouvé peut provenir de l'acide libre et du sulfate d'ammoniaque, retenus par le filtre ou le précipité, mais non adsorbés.

Dans le second cas (lavages nombreux), il est possible qu'une hydrolyse du sulfate ferrique se produise, et que l'acide en résultant passe avec les eaux de lavage.

Nous sommes tout disposé à penser que le semblant de concordance observé dans les résultats précédents est dû au fait d'avoir opéré dans les mêmes conditions de temps, de température, etc.

En l'absence de fer, les résultats sont semblables. Toutes choses égales, mais sans addition d'alun de fer, on trouve :

Pour 0,233 g. de Mn, se décomposant en $\left\{ \begin{array}{l} 0,0029 \text{ Mn}^{\text{II}} \\ 0,230 \text{ Mn}^{\text{IV}} \end{array} \right.$

Après peu de lavages : $S = 0,0013 \text{ g.}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{au lieu de } 0,0017 \text{ pour} \\ \text{correspondre à } \text{SO}_3\text{MnO} \end{array} \right.$

Après de nombreux lavages : $S = 0,0007.$

Nous ferons à ce sujet les mêmes réserves que précédemment.

Remarquons enfin que si une partie du soufre (combiné à MnO ou provenant de l'acide libre), est enlevé par les eaux de lavage, le Mn lui, ne passe pas en solution, même sous l'influence de lavages intensifs du précipité.

0,233 mg. de Mn se décomposant en $\left\{ \begin{array}{l} 0,0029 \text{ Mn}^{\text{II}} \\ 0,230 \text{ Mn}^{\text{IV}} \end{array} \right.$

30 cm ³ environ par lavage Tp. : ébullition	Mn passé dans les eaux de lavage (mg.)
4 décantations et 4 lavages	0,04
5 lavages nouveaux	0,02
5 lavages nouveaux	0,00
5 lavages nouveaux	0,00

Il ressort de ces expériences que *le sel soluble n'est pas adsorbé dans son intégralité. Une partie seulement de sa molécule se retrouve fixée sur le précipité.* Cette partie, résultat d'une dissociation moléculaire, ne peut être déterminée par l'expérience avec une certitude complète. Dans le cas étudié, s'il est possible que ce soit un sulfate basique, il est plus probable qu'on se trouve en présence d'un hydrate provenant d'une dissociation totale du sulfate ferrique.

b) Adsorption du nickel.

On a vu, dans la première partie, que le nickel aussi bien que le fer, déplace le manganèse divalent dans le précipité

manganique. Il y avait tout lieu de penser que le nickel, lui aussi, était condensé sur la phase solide. Les expériences suivantes confirment entièrement cette hypothèse.

Nous avons employé dans cette étude la même technique que précédemment. Les liqueurs de sulfate de nickel contenaient l'une 10 mg. 2 par cm^3 ; l'autre pour les fortes concentrations 19 mg. 3.

Pour doser le nickel contenu dans le précipité, on dissolvait ce dernier dans l'acide chlorhydrique étendu, après l'avoir soigneusement lavé. Après addition d'acide tartrique, on neutralisait la liqueur à l'ammoniaque et ajoutait, en léger excès, une solution alcoolique de diméthylglyoxime. On portait alors la liqueur à l'ébullition, après l'avoir rendue franchement ammoniacale. Le précipité rouge était filtré sur deux filtres placés l'un dans l'autre et équilibrés. Après lavage et dessiccation à 100-110°, on pesait. La différence de poids des deux filtres, multipliée par 0,2032 indiquait avec une grande précision le poids du nickel entraîné.

TABLEAU II

Concentrations en mol. mg. par litre $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mn} : 10,609 \\ \text{SO}_4\text{H}_2 : 141,9 \end{array} \right.$

Ni			Précipité manganique	
Ajouté à la solution	Restant en solution (par différence)	Adsorbé	Mn ^{II}	Mn ^{IV} (par différence)
0	0	0	0,131	10,478
4,30	4,08	0,22	0,076	10,533
8,31	8,02	0,29	0,047	10,562
20,77	20,30	0,47	0,006	10,603
41,54	41,03	0,51	↓	↓
83,08	82,47	0,61	↓	↓
166,15	165,39	0,76	0,000	10,609

Ici encore, il ne semble pas se former un composé défini entre l'adsorbé et l'adsorbant.

En se reportant au tableau I, on voit que l'adsorption du

nickel est beaucoup moins caractérisée que celle du fer.

Bien que, dans les deux cas, les proportions de manganèse et l'acidité libre ne soit pas absolument identiques, elles sont cependant assez voisines pour permettre des comparaisons.

On constate immédiatement que l'adsorption de 0,47 mol.-mg. d'une des deux substances (Fe ou Ni), nécessite une concentration, dans la phase liquide de 0,03 mol.-mg. de fer, alors que la concentration correspondante en nickel est 20,3, soit près de 700 fois plus importante.

Ces répartitions entre la phase solide et liquide, si différentes selon la nature des substances confirment que l'adsorption est un phénomène spécifique.

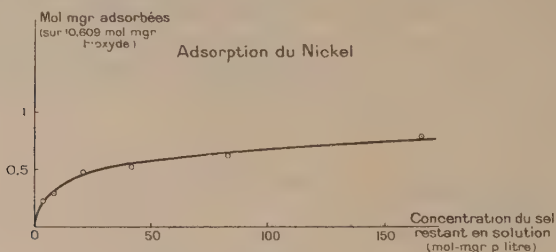


Fig. 2.

L'examen des deux dernières colonnes fournit la constitution du précipité manganique pour chaque adsorption du nickel. Les chiffres en ont été calculés d'après le tableau des valeurs de ϵ en présence du nickel.

Cette fois-ci, les disproportions signalées entre la substance adsorbée et le (Mn^{II}) déplacé est infiniment moins importante que dans le cas du fer. Une molécule de manganèse pourrait être déplacée par la condensation de 4 mol. environ de nickel, soit le dixième environ de ce qu'elle exigerait en fer.

c) Adsorption du cuivre.

Il existe une certaine similitude entre les propriétés du cuivre et celles du nickel. Nous avons pensé que ce dernier

était capable, lui aussi, d'être adsorbé par le bioxyde de manganèse.

Nous avons employé dans les expériences suivantes, une solution de sulfate de cuivre contenant 10 mg. 1 de cuivre par cm^3 .

L'adsorption était conduite dans les mêmes conditions que précédemment.

Pour doser le cuivre contenu dans le précipité, on traite par l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à dissolution complète et on porte à l'hydrogène sulfuré. Le précipité filtré est repris par un peu d'acide nitrique, dont l'excès est évaporé au bain-marie. On électrolyse alors, après dilution convenable, sous 2 volts, 1/10 d'ampère et pèse le cuivre déposé sur le panier.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU III

Concentrations initiales $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mn} \quad 10,609 \text{ mol. mg. par litre.} \\ \text{SO}^4\text{H}^2 \quad 141,9 \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad \text{»} \end{array} \right.$

Concentration initiale	Cuivre	
	Restant en solution	Adsorbé
0,79	0,59	0,20
1,99	1,67	0,32
3,97	3,55	0,42
7,94	7,32	0,62
11,91	11,25	0,66
19,86	19,05	0,81
39,72	38,74	0,98
79,44	78,12	1,32
154,59	153,13	1,46
309,20	307,59	1,61

Dans des conditions identiques, l'adsorption du cuivre, beaucoup moins marquée que celle du fer, est cependant plus importante que l'adsorption du nickel. La saturation du précipité ne serait atteinte que pour une proportion à peu près double de sel condensé, comparativement à l'exemple précédent.

Le phénomène ne conduit pas non plus à la formation de composés définis.

Nous aurons plus tard ⁽¹⁾ l'occasion de revenir sur une étude comparative entre l'adsorption du fer, du nickel et du cuivre.

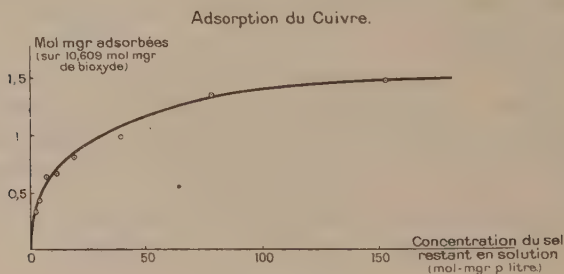


Fig. 3.

2. — ADSORPTION SUR UN PRÉCIPITÉ DÉJÀ FORMÉ

Adsorption du fer.

Jusqu'à présent, nous avons étudié l'adsorption *au moment* de la précipitation. La répartition de la substance entre les deux phases s'établit rapidement et exactement. Au cours de sa formation le précipité semble englober les particules susceptibles d'être adsorbées et les entraîner avec lui, solidement fixées.

Ici nous opérons d'une autre manière.

Suivant la technique indiquée plus haut, on forme d'abord le précipité et ce support fraîchement obtenu est mis au contact de la solution contenant le sel soluble.

Cette fois l'équilibre ne s'établit pas immédiatement. Il semble même d'autant plus long à se produire que la concentration de la solution est plus grande.

Pour les motifs indiqués dans l'introduction (faible varia-

(¹) Voir *Mécanisme de l'adsorption*.

tion de concentration dans la liqueur) on ne pouvait songer à suivre quantitativement la marche du phénomène, par des dosages successifs de la solution.

Il a donc fallu recourir à la méthode de mesures déjà employée et analyser chaque fois le précipité lui-même. Dans ces conditions il fallait recommencer un grand nombre de fois le même essai, en laissant chaque fois la solution et la phase solide au contact pendant des temps de plus en plus longs. Lorsque l'analyse des précipités indiquait une série de résultats concordants, on était assuré que l'équilibre était atteint.

C'est dire que cette étude a été extrêmement longue.

Les chiffres en italique correspondent à l'équilibre et les temps indiqués ont pour origine l'instant où le fer était introduit dans la solution.

TABLEAU IV

θ = Durée de l'essai en heures. α = Nombre total de mol. mg. de fer adsorbé.

Solution initiale { Mn : 10,604 mol. g. par litre.
SO⁴H² : 141,9 » »

Fer ajouté à la solution mol. mg. par litre													Moyenne à l'équilibre
1,03	θ {	2 h.		3 h.		4 h.							
	α {	0,48		0,50		0,46							0,48
2,57	θ {	2 h. 30		5 h.		16 h. 30							
	α {	0,81		0,80		0,79							0,80
5,15	θ {	0 h. 10	1 h.	2 h. 10	2 h. 30	3 h.	6 h.	16 h. 30	22 h.				
	α {	0,61	0,64	0,78	1,02	1,00	0,98	1,00	0,98				
10,30	θ {	10 h.				15 h. 30							
	α {	1,39				1,39							
25,74	θ {	5 h.	7 h.	8 h. 50	10 h. 30	12 h.	14 h.	15 h. 30	17 h.	47 h.			
	α {	1,33	1,38	1,45	1,55	1,73	1,88	1,75	1,77	1,54			

En comparant attentivement l'adsorption du fer *au moment de la précipitation du MnO^2* , à son *adsorption par un précipité déjà formé*, on voit que les deux phénomènes sont semblables. Une même loi les régit et il n'existe entre eux qu'une différence d'ordre de grandeur. Dans le dernier cas l'adsorption est constamment plus faible de $3/5$ environ.

Tout ceci sera mis en évidence, par la suite, de façon beaucoup plus nette.

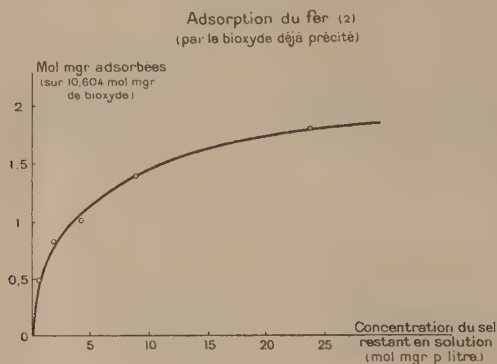


Fig. 4.

Pour l'instant il importe seulement de retenir que, les conditions expérimentales étant identiques, la surface d'adsorption seule a pu diminuer, entraînant corrélativement une diminution de l'adsorption.

On peut supposer dès lors, que *toute action ayant pour effet de diminuer la grandeur de la surface solide déterminera une variation de l'adsorption dans le même sens.*

Cette hypothèse se trouvera confirmée plus loin.

CHAPITRE III

LES FACTEURS ESSENTIELS DE L'ADSORPTION (*suite*)

Dans ce chapitre nous grouperons l'étude de tous les facteurs essentiels, autres que la nature du sel soluble et sa concentration. Nous terminerons par quelques aperçus sur la vitesse du phénomène.

Autant que possible, nous avons cherché à respecter dans cet exposé l'ordre suivant pour l'énumération des facteurs indépendants :

Ceux qui agissent principalement sur la phase liquide ;

Ceux qui agissent sur les deux phases ;

Ceux qui agissent principalement sur la phase solide.

Influence de l'acidité.

Laissant invariables les quantités de fer et de manganèse, nous avons poursuivi les expériences en faisant varier l'acidité.

Les chiffres trouvés sont indiqués dans le tableau.

TABLEAU V

Concentrations initiales $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mn : } 106,95 \text{ mol. mg. par litre..} \\ \text{Fe : } 5,284 \text{ » } \text{ » } \end{array} \right.$

SO ⁴ H ²	Fe		Précipité manganique	
	restant en solution	adsorbé	Mn ^{II}	Mn ^{IV}
0	Précipitation de sulfate basique à l'ébullition			
30,1	1,452	3,832		
150,5	3,444	1,840		
376,2	4,112	1,172	0,026	10,669
752,5	4,547	0,737		
↓ Précipitation incomplète du manganèse				

On remarque que *la quantité de fer adsorbé dépend de l'acidité de la solution et varie en raison inverse de celle-ci.*

La fonction, ici encore, n'est pas linéaire et pourrait être représentée par une formule exponentielle.

La constance du précipité manganique ⁽¹⁾, indique en outre, comme nous l'avons fait pressentir plus haut, que le manganèse déplacé ne dépend pas de la quantité de fer adsorbé, mais plutôt, de la forme sous laquelle se trouvait cette substance au moment de la précipitation.

Enfin tout en laissant constante *l'acidité totale*, nous avons remplacé en partie l'acide sulfurique libre par un acide moyennement fort, puis par un acide faible, pris tous deux sous des concentrations moléculaires identiques.

A cet effet, on a ajouté à la solution des quantités équimoléculaires de formiate et d'acétate de sodium. Il se forme du sulfate de sodium et l'acide sulfurique est remplacé par des quantités équivalentes d'acide formique et d'acide acétique.

Concentrations initiales $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mn : 0,233 g.} \\ \text{Fe : 0,118 g.} \\ \text{SO}_4\text{H}_2 : 5,9 \text{ g.} \\ \text{Dilution : 400 cm}^3. \end{array} \right.$

Nature du sel ajouté	Concentrations du sel ajouté	Fer adsorbé
Sans addition de sel	»	g. 0,0408
Formiate de sodium	23 cm ³ sol. normale	0,0419
Acétate de sodium	Id.	0,0465

L'adsorption est donc d'autant plus accentuée que l'acide sulfurique est remplacé par un acide plus faible.

(¹) Qui ressort des expériences effectuées dans la première partie.

Influence du sulfate d'ammoniaque.

Etant parti d'une solution d'alun ammoniacal de fer, il fallait étudier l'influence possible du sulfate d'ammoniaque.

Cette influence est négligeable si non nulle.

Nous avons fait deux séries d'expériences en partant dans la première d'une solution à laquelle on avait ajouté 10 g. de SO_4Am et dans la seconde, de la même solution sans addition de sel.

1 ^o Solution additionnée	Fe adsorbé (g.)	0,0426
de sulfate d'ammoniaque		0,0430
2 ^o Solution sans addition	Fe adsorbé (g.)	0,0408
de sulfate d'ammoniaque		0,0412

Les différences observées sont inférieures à 2 o/o, pour une concentration très forte en sulfate d'ammoniaque. Ce résultat qui peut surprendre au premier abord s'expliquera par la suite.

Influence de la Concentration et de la Température. Isothermes d'adsorption.

On se propose de déterminer ici l'influence de la température sur l'adsorption.

A cet effet on provoque la formation du précipité manganique à l'ébullition, pendant 10 minutes, et en l'absence de tout sel étranger. Après refroidissement rapide, jusqu'à la température à laquelle on veut opérer, on transvase le tout dans une jaquette thermostatique, dont la température est maintenue constante par

l'ébullition d'un liquide approprié, puis on ajoute le sel soluble. On complète jusqu'à un volume déterminé (400 cm^3) et place le réfrigérant de manière à maintenir les concentrations constantes. La suite des opérations est en tous points la même que précédemment.

Là, encore l'équilibre est long à s'établir.

Nous avons pensé en augmenter la rapidité par agitation de la solution. Mais, conformément d'ailleurs aux remarques de MM. Dutoit et Grobet ⁽¹⁾, nous avons remarqué qu'une vive agitation constante semble diminuer la grandeur du phénomène ⁽²⁾.

Les liquides thermostatiques que nous avons employés ont été : le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et l'éther, qui nous ont respectivement donné dans le thermostat les températures de 75° , 61° , 35°C . Enfin une dernière série d'opérations a été effectuée à la température de 12° .

Les résultats obtenus sont condensés dans le tableau suivant :

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ En facilitant peut-être l'agglomération du précipité.

TABLEAU VI

Solution initiale } Mn 10,604 mol. mg. par litre.
 } SO^4H^2 141,9 » » »

θ = Durée de l'essai en heures. α = Nombre total de mol. mg. de fer adsorbé.

Fer ajouté à la solution							Moyenne à l'équilibre n
Isotherme à 75° :							
2,56	θ {	3	5	6,30	49	160	
	α {	0,47	0,63	0,66	0,72	0,70	0,71
5,12	θ {	2	3,30	6	48	70	84
	α {	0,61	0,69	0,72	0,78	0,86	0,88
10,25	θ {	7	9,30	74	120	150	
	α {	0,78	0,76	0,93	1,01	1,00	1,01
25,62	θ {	48	71	124	160	244	
	α {	1,11	1,15	1,24	1,23	1,08	1,24
Isotherme à 61° :							
2,56	θ {	24		66	124		
	α {	0,56		0,63	0,62		0,62
5,12	θ {	18	23,30	44	74	79	
	α {	0,57	0,63	0,73	0,69	0,71	0,71
12,82	θ {	22	40	66	120		
	α {	0,71	0,69	0,84	0,84		0,84
25,62	θ {	31	46,30	66	75	244	
	α {	0,88	0,95	0,98	0,96	1,00	0,98
Isotherme à 35° :							
2,56	θ {	52	94	220	475		
	α {	0,41	0,54	0,55	0,55		0,54
25,62	θ {	119		185	220		
	α {	0,76		0,73	0,76		0,76
51,15	θ {	162		192	455		
	α {	0,89		0,84	0,90		0,90
Isotherme à 12° :							
2,56	θ {	168		318	460		
	α {	0,45		0,47	0,45		0,46
25,62	θ {	139		238	460		
	α {	0,64		0,63	0,65		0,65
51,15	θ {	350		425	429		
	α {	0,73		0,74	0,74		0,74

Ces résultats sont résumés ci-dessous. On désigne par C la concentration en mol.-mg. par litre, du fer restant en solution à l'équilibre ; par γ la concentration millimoléculaire du fer adsorbé par mol.-mg. de la phase solide totale. Si n est le nombre de molécules adsorbées, n' celui de l'adsorbant, on voit que :

$$\gamma = \frac{n}{n + n'} \quad (1)$$

	75°				61°			
C.	1,85	4,25	9,24	24,38	1,94	4,41	11,98	24,64
γ .	0,062	0,076	0,086	0,103	0,055	0,063	0,074	0,085

	35°			12°		
C.	2,02	24,86	50,25	2,11	24,97	50,38
γ .	0,049	0,067	0,078	0,040	0,058	0,065

Représentés graphiquement et en coordonnées logarithmiques (fig. 5), les points se placent sur des droites, dans les limites où nous avons opéré. Les isothermes obéissent donc à la formule empirique de Freundlich.

L'étude des droites conduit aux expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \gamma_{75} &= 0,054 C^{0,22} & \gamma_{61} &= 0,050 C^{0,16} \\ \gamma_{35} &= 0,044 C^{0,14} & \gamma_{12} &= 0,037 C^{0,135} \end{aligned}$$

On verra plus loin que, dans les mêmes limites de concentration mais à l'ébullition, on aurait $\gamma_e = 0,057 C^{0,31}$.

Pour le cas étudié l'adsorption varie donc dans le même sens que la température.

L'exposant diminue avec la température, ce qui indique une diminution dans la variation de l'adsorption avec la concentration.

A 75° par exemple, lorsque la concentration du sel soluble double, la concentration dans l'adsorbant augmente de 18,5 o/o ;

(1) Ce mode de représentation nous semble plus suggestif puisqu'il permet de comparer les concentrations de la substance dans les phases solides et liquides.

A 35°, pour une même variation du sel soluble l'accroissement de l'adsorption ne serait plus que de 10,7 o/o.

Le coefficient cependant ne semble pas pouvoir s'annuler. En aucun cas par conséquent l'adsorption ne serait indépendante de la concentration.

Le coefficient angulaire lui aussi diminue, indiquant par là, une diminution du pouvoir de condensation de la surface solide.

On voit encore que, la concentration initiale une fois fixée, une tension d'adsorption correspond à chaque température. Le système devient alors *univariant*, indiquant nettement que la condensation du fer ne peut conduire à des combinaisons.

D'autres considérations peuvent être déduites de cette étude thermodynamique Remarquons en particulier avec Nernst⁽¹⁾ que : « de l'influence de la température sur l'équilibre, on peut facilement calculer la chaleur d'adsorption ».

Nous nous proposerons ce calcul dans un chapitre suivant.

Isothermes d'adsorption du fer.

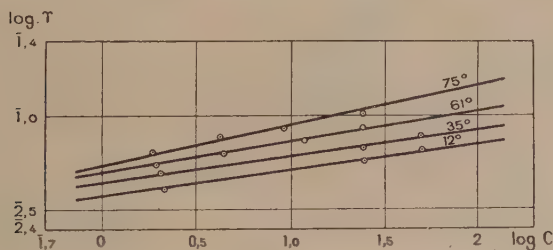


Fig. 5.

Influence de la quantité de réactif précipitant.

Il est difficile de prévoir l'influence de la quantité de persulfate d'ammoniaque sur la grandeur de l'adsorption.

⁽¹⁾ *Traité de Chimie Générale.*

Elle peut agir de trois manières différentes.

a) Sa décomposition entraîne une augmentation d'acidité de la solution et diminue en conséquence l'adsorption.

b) Les produits de la décomposition, ayant un ion commun avec le sulfate de fer, peuvent produire une rétrogradation de l'hydrolyse et consécutivement, une diminution de l'adsorption (voir chap. IV).

c) La quantité de réactif précipitant agit directement sur la grosseur des grains du précipité, en augmentant leur finesse. Il s'ensuit naturellement un accroissement de l'adsorption.

Les résultats obtenus sont donc déterminés par l'influence de ces trois facteurs qui agissent en sens contraire et dont il est difficile de connaître *à priori* le plus important.

On verra ici que c'est le troisième qui l'emporte et dirige le sens de la variation.

TABLEAU VII

Solutions initiales $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mn : 10,609 mol. mg. par litre.} \\ \text{SO}^4\text{H}^2 : 141,9 \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad \text{»} \end{array} \right.$

a) Adsorption à l'ébullition.					
Réactif précipitant (g. de réactif pur par litre).	14	20	30	37,5	50
Nombre de mol. mg. adsorbées après 3 h. 30	0,38	0,46	0,71	0,82	1,02
b) Adsorption à 61°.					
Réactif précipitant	32,5		37,5		54,2
Nombre de mol. mg. adsorbées après 48 h.	0,53		0,71		0,90

Modification de l'adsorption par traitement thermique du précipité.

Les corps solides pulvérulents ont une tendance à l'agglomération. Celle-ci se produit par rapprochement progressif

des particules, soit sous l'influence des forces d'attraction, soit par glissement.

Une digestion prolongée du précipité, au sein de la liqueur et à température élevée favorise le déplacement des particules. Elles s'agglomèrent et la surface solide diminue.

On étudiera ici l'influence de cette diminution de surface sur la grandeur de l'adsorption.

Pour effectuer cette étude, on formait le précipité (toujours dans les mêmes conditions), puis avant l'introduction du fer, on le laissait digérer à des températures déterminées, pendant des temps t variables. On ajoutait alors une quantité mesurée de fer (alun ammoniacal) et laissait se produire l'adsorption pendant une durée θ , jusqu'à l'équilibre. Là encore il a fallu procéder à de nombreux essais, jusqu'à ce qu'une série de nombres concordants affirme l'obtention de l'équilibre.

a) *Digestion à l'ébullition. Adsorption à l'ébullition.* — L'origine des temps de digestion est 10 minutes après l'introduction du persulfate d'ammoniaque dans la solution, c'est-à-dire 10 minutes après l'instant où le bioxyde commence à se former.

TABLEAU VIII

Concentrations initiales $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mn} \quad 10,609 \text{ mol. mg. par litre.} \\ \text{SO}^4\text{H}^2 \quad 141,9 \quad \text{»} \quad \text{»} \end{array} \right.$

θ = Durée de l'essai en heures. α = Nombre total de mol. mg. de fer adsorbé.

Temps t de digestion du précipité à 100°							Moyenne
0 h. 00	θ	{	1	2,30	6	16,30	22
	α	{	0,64	1,02	0,98	1,00	0,98
0 h. 35	θ	{		2,30		6	
	α	{		0,77		0,77	
2 h. 05	θ	{	2,30	9		12,30	21
	α	{	0,60	0,61		0,64	0,65
5 h. 55	θ	{		3,45		12,15	
	α	{		0,31		0,31	

L'influence d'un traitement thermique du précipité est donc très notable. On voit que pour une digestion de près de 6 h. à 100°, l'adsorption n'est plus que le tiers de ce qu'elle était primitivement (fig. 6).

Rapprochons ces résultats de ceux qui ont été observés dans le chapitre précédent lors de la comparaison de l'adsorption au moment de la précipitation à celle qui se produit sur un précipité déjà formé. Ils sont absolument analogues, et cela est naturel, puisque dans les deux cas nous avons agi sur un même facteur : la surface du précipité.

On peut en conclure ce qui n'était tout à l'heure qu'à l'état de supposition : *à toute variation de grandeur de la surface solide correspond une variation de même sens dans la grandeur de l'adsorption.*

Il n'est pas certain cependant qu'une digestion du précipité modifie uniquement sa surface. Comme nous allons le voir elle agit en outre — mais dans certaines conditions seulement — sur son pouvoir adsorbant.

Quoi qu'il en soit, cette observation permet, peut-être, de mesurer les variations de surface d'un solide divisé, à condition de provoquer les adsorptions successives dans des conditions toujours identiques. Ainsi que le met en évidence M. Marcel Guichard ⁽¹⁾, il suffirait de considérer une certaine quantité de substance fixée comme repère de grandeur d'une surface.

Ainsi, en choisissant pour unité de surface celle qui n'a pas subi de traitement thermique, nous pourrions, dans notre cas, suivre sur la figure 6 l'agglomération de cette surface avec le temps de digestion du précipité.

Bien entendu, si on pouvait déterminer dans un seul cas particulier la grandeur de cette surface *en valeur absolue*, ce deviendrait alors une méthode facile pour la déterminer

⁽¹⁾ Sur l'adsorption dans ses rapports avec la catalyse, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIII-XXIV, p. 647, juillet 1922.

ensuite dans tous les cas possibles. La solution de ce problème offrirait un grand intérêt, non seulement dans une étude sur l'adsorption, mais encore et surtout dans les recherches sur la catalyse.

b) *Digestion à l'ébullition. Adsorption à température inférieure.* — Dans les mêmes conditions, faisons digérer le précipité pendant 3 heures à l'ébullition puis, portons le tout dans le thermostat à 75° .

Après avoir ajouté le fer (5,15 mol.-mg.), nous laissons se produire l'adsorption jusqu'à équilibre.

Dans les conditions normales, c'est-à-dire sans digestion du précipité, nous aurions trouvé 0,87 mol.-mg. adsorbées. L'analyse indique ici une adsorption de 0,22 mol.-mg., seulement.

L'adsorption aurait donc diminué de 73 o/o environ, proportion beaucoup plus forte que celle déduite d'une simple diminution de surface pour une même durée de digestion (52 o/o d'après la figure 6).

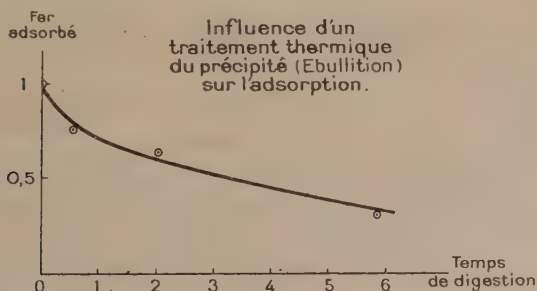


Fig. 6.

c) *Digestion à 75° . Adsorption à 75° .* — Si on met le précipité à digérer pendant 3 h. à 75° et qu'on produise, à la même température l'adsorption jusqu'à équilibre, on constate encore une diminution du phénomène.

Alors que l'adsorption normale aurait été de 0,87 mol. mg.,

elle n'est plus que 0,40, accusant ainsi une diminution de 54 o/o.

Cette proportion est la même que celle relevée sur la figure tracée pour la même expérience, mais à la température de l'ébullition (52 o/o).

d) *Digestion à 75°. Adsorption à l'ébullition.* — Pour terminer cette étude, nous laisserons digérer le précipité pendant 3 h. à 75° et provoquerons ensuite l'adsorption à la température de l'ébullition.

L'analyse indique les résultats suivants :

$$\text{Adsorption du fer après } \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ h. } 30 : 0,94 \text{ mol.-mg.} \\ 3 \text{ h. } 00 : 0,99 \quad \text{»} \end{array} \right.$$

Or l'adsorption normale aurait été de 1,00 mol.-mg. Aucune modification sensible n'est donc de ce fait, apportée au phénomène.

Au cours d'une étude sur l'adsorption des gaz par un solide pulvérulent, M. Guichard ⁽¹⁾ était parvenu à des résultats conformes dans leur ensemble à ceux obtenus ici dans le cas a.

On peut donc en déduire les règles suivantes, ayant une portée générale :

I) *L'adsorption à une température T est diminuée par digestion de l'adsorbant à une température $\tau \gg T$.*

II) *Pour une même température de digestion τ , la diminution d'adsorption est accentuée par la durée de traitement, sans que le phénomène semble pouvoir s'annuler.*

Il conviendrait, enfin, de vérifier par d'autres exemples cette troisième règle :

III) *Pour une même durée de traitement, la diminution de l'adsorption est d'autant plus importante que la différence $\tau - T$ est plus grande.*

Une dernière remarque s'impose au sujet de cette étude.

On a constaté que l'intervalle de temps est considérable,

(1) *Loc. cit.*

pendant lequel on peut porter à une température quelconque un matériel adsorbant en présence de la substance à adsorber, sans qu'il se produise de modification.

Ainsi à l'ébullition, l'équilibre, qui pour 5,15 mol.-mg. de fer initial était atteint au bout de 2 h. 30, ne subit pas de changement, si on conserve la même température pendant 22 h.

A 75°, l'équilibre, pour 2,56 mol.-mg., atteint au bout de 40 h. environ, se conserve au moins pendant 160 h. ⁽¹⁾.

Donc, lorsque l'adsorption est produite, la surface du matériel d'adsorption n'est pas modifiée par contact assez prolongé avec la solution, et quelle que soit la température.

Nous avons vu, au contraire, qu'une digestion, très courte même, du précipité pur, en altère profondément l'état d'agglomération.

Le seul fait d'avoir condensé sur lui une substance, rend donc le précipité à peu près inaltérable et empêche son agglomération.

Deux hypothèses sont alors en présence.

On peut supposer que la substance adsorbée se répartit dans les pores de la phase solide divisée, et supprime l'action possible des forces d'attraction, en empêchant le glissement des particules.

On peut penser encore que la matière adsorbée se répand sur la phase solide en une couche adhérente, à la manière d'un réseau qui engloberait toute la surface et l'empêcherait de se modifier par la suite.

⁽¹⁾ Il est vrai que si le contact est par trop prolongé, il semble se produire une rétrogradation du phénomène, et du fer repasse en solution. C'est ainsi que pour 25,62 mol.-mg. de fer (en solution initiale), alors que l'équilibre se trouvait atteint pour la condensation de 1,78 mol. il ne restait plus que 1,54 mol.-mg. fixées sur le précipité au bout de 47 heures.

Le même fait se produit à 75° où 13 o/o environ des molécules sont repassées en solution après 244 heures tandis que l'équilibre s'était maintenu constant pour un chauffage prolongé de 120 à 160 heures environ.

Variation de la masse de l'adsorbant.

Une dernière série d'expérience s'imposait dont l'intérêt semble moins immédiat, nécessaire cependant pour terminer cette étude; c'est la variation de la quantité du manganèse précipité. On sait que dans ce cas encore les proportions respectives de M^{II} et de Mn^{IV} sont invariables. Cette série d'expériences a été effectuée en faisant adsorber le fer au moment de la précipitation de MnO^2 .

TABLEAU IX

Concentrations initiales $\left\{ \begin{array}{l} SO^4H^2 : 150,5 \text{ mol. mg. par litre.} \\ Fe : 5,284 \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad \text{»} \end{array} \right.$

Mn	Fe	
	adsorbé	restant en sol. (par différence)
2,14	0,484	4,811
10,69	1,84	3,444
21,39	2,95	2,344
32,08	3,60	1,684
62,78	4,00	1,284

Comme on pouvait s'y attendre, la quantité de fer adsorbé croît avec la quantité de l'adsorbant. Elle n'est cependant pas représentée par une fonction linéaire et la formule de Freundlich :

$$\frac{y}{q} = Kc^m$$

où q est la quantité d'adsorbant, ne pourrait s'appliquer à notre cas. Il faudrait remplacer q par une fonction exponentielle de la quantité de manganèse précipité.

Vitesse d'adsorption.

La vitesse d'adsorption peut se définir à chaque instant comme la dérivée par rapport au temps de la quantité adsorbée.

On a vu que, si elle est très rapide, lorsqu'on provoque la formation du précipité en présence de la substance adsorbable, elle exige au contraire un temps très long quand l'adsorption se produit sur une surface déjà formée.

Bien que n'ayant pas fait une étude spéciale de la vitesse, nous pouvons, à l'aide des expériences précédentes, essayer de dégager les principaux facteurs qui la caractérisent.

Elle dépend de la concentration de la substance soluble et varie dans le même sens.

Pour une concentration initiale en fer de 5,12 mol.-mg. on a condensé en 48 heures : 0,78 mol.-mg. Dans le même laps de temps mais pour une concentration 5 fois plus grande, la condensation était de 1,11 mol.-mg.

Il est certain que *cette vitesse dépend aussi de la grandeur de la surface solide*. Nous n'avons malheureusement pas d'expérience qui puisse le montrer, mais c'est un résultat très général des études sur la dynamique chimique.

La température exerce une action considérable sur la vitesse. Dans les mêmes conditions de concentration, il faut 10 minutes pour condenser 0,61 mol.-mg. à l'ébullition, 2 heures à 75° et environ 25 heures à 61°.

On peut encore penser que *la vitesse est proportionnelle à la différence entre la concentration à saturation dans la phase solide et la quantité adsorbée à l'instant considéré*.

Cette hypothèse découle immédiatement des considérations d'ordre général sur l'action des masses.

D'après ceci, *en conservant constante la concentration de la substance soluble*, la vitesse d'adsorption pourrait s'exprimer par la relation :

$$\frac{d\gamma}{dt} = KS(n - \alpha)$$

où α représente la quantité adsorbée à l'instant t , et n la concentration à saturation dans la phase solide. S désigne la surface d'adsorption qu'on supposera constante.

Dans aucune de nos expériences, la concentration de la phase en solution ne reste constante pendant toute la durée de l'adsorption, de sorte que nous ne pouvons vérifier avec certitude cette relation.

Néanmoins, en nous plaçant dans des conditions où l'adsorption est faible et la concentration en solution assez grande, on peut considérer que cette concentration ne varie pratiquement pas au cours de l'adsorption.

Dans ces conditions, l'intégration de l'équation précédente conduit à la relation :

$$\frac{1}{t} \log \frac{n}{n-\alpha} = KS = \text{Const.}$$

Nous prendrons comme exemple l'adsorption à l'ébullition d'une solution de concentration initiale : 25,74 mol.-mg. Cette concentration ne varie que de 7 o/o, ce qui est encore appréciable. Pourtant on vérifie que la valeur de KS reste à peu près constante.

Temps (en minutes)	α	Concentration à saturation (n)	KS
300	1,33	1,78	0,00199
420	1,38	»	0,00155
530	1,45	»	0,00138
630	1,55	»	0,00141

CHAPITRE IV

RÉVERSIBILITÉ ET MÉCANISME DE L'ADSORPTION DES SELS SOLUBLES

Réversibilité de l'adsorption.

Les auteurs ne s'accordent pas, en général, sur la question de la réversibilité de ce phénomène.

Nous chercherons à déterminer ici s'il est possible de parcourir, dans les deux sens, les isothermes et isochores d'adsorption.

a) *Isothermes.*

Sur un précipité de bioxyde de manganèse formé par 10,604 mol.-mg. de cette substance, on condense n mol.-mg. de fer. Il suffit pour cela de mettre en présence du précipité, à température convenable, une solution dont la concentration initiale en fer est calculée par interpolation des résultats consignés dans les tableaux précédents, et de l'y laisser le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre.

Par exemple, pour condenser 1,78 mol.-mg. de fer sur 10,604 mol.-mg. de précipité, on pourra partir d'une solution contenant initialement 25,74 mol.-mg. par litre de cette substance et porter le système à l'ébullition pendant 15 heures (Tableau IV). On décante alors tout ou partie de la liqueur surnageante, après l'avoir centrifugée, et on la remplace en volumes égaux, par une *solution identique* mais exempte de fer. Le système est reporté à la même température. Une partie du fer passe en solution et il s'établit un autre équilibre.

L'analyse détermine le fer n' restant dans la phase solide et par différence, la proportion existant en solution.

Par interpolation des résultats obtenus plus haut, on calcule alors les chiffres n'_0 qui auraient été trouvés pour un même système, mais par adsorption directe.

Températures d'ébullition.

Conditions initiales	Mn. $\rightarrow$. . .	10,609 mol.-mg.
	SO^+H^2 . . .	141,9 —
Fe condensé dans le précipité. . .		$n_0 = 1,78$

Liqueur entièrement décantée (et remplacée par un même volume de solution sans fer).

Dans un système contenant *en tout* 1,78 mol.-mg., le fer devrait se répartir de la façon suivante à l'équilibre (Tableau IV interpolation) :

Fe	condensé n'_0 . .	0,67
	en solution . .	1,106

On trouve les résultats suivants :

Durée de l'essai en heures .	4,15	9,15	22,40	39
Fer restant adsorbé n' . . .	1,01	0,91	0,98	0,90
Fer calculé n'_0				0,67
Différences ($n' - n'_0$) (chiffres				
observés et calculés). . .	0,34	0,24	0,31	0,23

Alors que 62 o/o du fer condensé devaient passer en solution, il n'en est passé que 50 o/o environ.

Ceci peut être dû à la technique employée. Pour séparer la phase solide de la solution, on centrifuge et décante. Il reste néanmoins un peu de solution baignant le précipité, et malgré quelques lavages suivis de décantations successives, on ne peut jamais être certain que tout le fer non condensé ait été enlevé. Il est donc possible que le système renferme une proportion de fer sensiblement supérieure à celle calculée, ce qui expliquerait les différences observées.

Les résultats obtenus sont d'ailleurs indépendants du mode de condensation initial du fer, c'est-à-dire que le fer

n'est pas plus solidement fixé par une durée de contact plus ou moins prolongée.

Temps employé pour condenser 1,78 mol.-mg.

(heures)	13,10	17,15
Durée de l'essai de réversibilité (heures)	4,15	4,15
Restant adsorbé (mol.-mgr.)	1,01	1,02

Dans une autre série d'expériences, et pour éviter l'inconvénient qui pouvait fausser les résultats ci-dessus, on a décanté une partie seulement de la liqueur surnageant le précipité.

Cette dernière a été bien entendu remplacée par une quantité identique de la même solution exempte de fer.

Toutes les conditions étant les mêmes que précédemment, on provoque l'adsorption de 1,78 mol.-mg., puis après centrifugation, on décante un certain volume de la liqueur surnageante, de façon à ne plus laisser en solution que 8,98 mol.-mg., au lieu des 23,96 existant initialement.

Le nouveau système renferme alors 10,76 mol.-mg. en tout, qui devraient se répartir de la manière suivante :

$$\text{Fe} \left\{ \begin{array}{l} \text{condensé } 1,39 \\ \text{en solution } 9,37 \end{array} \right.$$

Or, la durée de l'expérience ayant été de 39 heures, on a trouvé qu'il ne restait plus adsorbé que 1,34 mol.-mg. de fer.

L'écart, d'ailleurs faible, entre le calcul et l'observation est cette fois-ci en sens inverse. Il ne dépasse pas les limites d'erreurs expérimentales.

b) Isochores.

La technique est moins délicate.

On provoque simplement l'adsorption de n_0 mol.-mg. à une température t puis on porte le tout à une température t' jusqu'à obtention du nouvel équilibre.

Ainsi, par addition initiale de 3,6 mol.-mg. sur 10,604 mol.-mg. de précipité, on a fait adsorber à l'ébullition $n_0 = 0,91$ mol. de fer (Tableau IV).

En portant le tout à 75^0 le nouvel équilibre devrait s'établir ainsi (Tableau VI) :

$$\text{Fe} \left\{ \begin{array}{l} \text{condensé } n'_0. 0,78 \\ \text{en solution} 2,82 \end{array} \right.$$

On observe :

Durée de l'essai en heures	5	12	66
Fer restant adsorbé n'	0,81	0,79	0,77
Fer calculé n'_0	0,78		

Ce qui vérifie exactement le calcul.

Mêmes températures, mais l'addition initiale de fer étant de 5,15, on adsorbe à l'ébullition 1,00 mol.-mg.

À 75^0 on devrait trouver :

$$\text{Fe} \left\{ \begin{array}{l} \text{condensé } n'_0. 0,87 \\ \text{en solution} 4,28 \end{array} \right.$$

L'expérience donne 0,83 mol.-mg. adsorbées ; l'écart avec le calcul est donc relativement faible.

Expérience inverse. — Nous citerons cette dernière expérience, pour laquelle la durée de l'essai a été insuffisante, mais qui montre encore la tendance de l'équilibre à s'établir selon les prévisions.

On fait adsorber à 75^0 , 0,72 mol.-mg. de fer environ, en partant d'une solution contenant 5,15 molécules, mais ne laissant au contact que 5 heures. On porte ensuite à l'ébullition.

Les concentrations d'équilibre devraient être (Tableau VI) :

$$\text{Fe} \left\{ \begin{array}{l} \text{condensé } n'_0. 1,00 \\ \text{en solution} 4,15 \end{array} \right.$$

Après un essai qui n'a duré que 24 heures on a trouvé 0,94 mol.-mg. adsorbées.

Ces expériences n'ont pas la rigueur des précédentes, mais

il est possible de mettre sur le compte des erreurs d'expériences, la plupart des écarts observés qui, en général, ne sont pas bien importants.

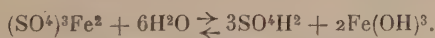
Un fait est évidemment certain : *sous l'influence des variations de température et de concentration, la substance passe de la phase solide à la phase liquide ou réciproquement. L'examen de ces résultats nous porte à croire qu'en réalité le phénomène est réversible, mais que l'équilibre est très long à s'établir.*

Considérations générales sur le phénomène d'adsorption des sels solubles.

Hydrolyse des sels et adsorption.

Les résultats obtenus montrent qu'il y a un parallélisme étroit entre l'hydrolyse du sel ferrique et son adsorption.

Le sel employé est constitué par la combinaison d'un acide fort et d'une base faible. Sa dissolution hydrolytique *totale* s'écrirait :



La connaissance des lois de l'hydrolyse et les déductions tirées du précédent travail, nous montrent que ces deux phénomènes varient dans le même sens

Hydrolyse du sel ferrique	Adsorption du fer
Augmente avec la température.	Varie dans le même sens. (Chap. III).
Augmente avec la dilution.	Croît dans le même sens. (Chap. II).
Rétrograde quand l'acidité augmente.	Varie en raison inverse de l'acidité. (Chap. III).

On sait en outre que l'on peut déplacer l'équilibre d'hydrolyse par tous les procédés qui permettent d'enlever à la

solution les ions H^+ ou OH^- . Dans le cas présent l'hydrolyse du sel ferrique est accrue par une diminution des ions H^+ . Nous avons observé une variation analogue de l'adsorption en remplaçant l'acide sulfurique libre par des quantités équimoléculaires d'acides plus faibles, c'est-à-dire moins dissociés.

L'acide acétique étant le plus faible des acides essayés, l'hydrolyse est déplacée dans le sens d'une plus forte dissociation; corrélativement on observe une adsorption plus marquée (p. 48).

Ceci explique en particulier pourquoi le sulfate d'ammoniaque, sel d'un acide fort et d'une base faible, qui agit très peu sur l'hydrolyse, a une très faible influence sur l'adsorption.

Cette conception du phénomène d'adsorption est en accord avec l'observation faite précédemment, que le degré oxydétrique du précipité doit dépendre de l'état sous lequel se trouve le sel soluble au moment de la précipitation et non de la proportion de sel condensé sur lui.

Mécanisme de l'adsorption.

Sous la forme que nous leur avons donnée jusqu'à présent, les résultats se prêtent peu aux comparaisons approfondies. Dans le but de faciliter les raisonnements et les calculs, nous rechercherons une représentation commode, capable d'être mise sous forme mathématique.

La plus simple évidemment est donnée par la formule de Freundlich :

$$\frac{y}{q} = K C^m.$$

Cette expression représente une droite en coordonnées logarithmiques :

$$\text{Log } \frac{y}{q} = \text{Log } K + m \text{ Log } C.$$

Pour voir si elle est applicable aux phénomènes étudiés dans le présent mémoire, on a condensé ci-dessous les résultats précédemment obtenus en respectant les conventions adoptées dans le chapitre III. A cet effet, on calcule le logarithme de la concentration du sel soluble à l'équilibre ($\log C$) et le logarithme de la concentration, par molécule-milligramme de la phase solide totale ($\log \gamma$), de la substance adsorbée.

On trouve ainsi :

I. — *Adsorption du fer au moment de la précipitation.*

$\log C.$	$\bar{2},518$	$\bar{1},110$	$\bar{1},886$	$0,143$	$0,299$	$0,504$	$0,728$	$0,988$
$\log \gamma.$	$\bar{2},613$	$\bar{2},875$	$\bar{1},008$	$\bar{1},049$	$\bar{1},086$	$\bar{1},155$	$\bar{1},217$	$\bar{1},306$
$\log C.$	$1,327$	$1,613$	$1,934$	$2,070$	$2,165$	$2,351$	$2,550$	$2,706$
$\log \gamma.$	$\bar{1},403$	$\bar{1},481$	$\bar{1},540$	$\bar{1},556$	$\bar{1},570$	$\bar{1},595$	$\bar{1},611$	$\bar{1},615$

Comme le montre la figure 7, la courbe représentative ne peut être assimilée à une droite dans le champ entier des expériences.

Pour les concentrations élevées dans la phase liquide — à partir de 1,8 mol.-mg. par litre — la courbe s'infléchit et change de direction (¹).

Néanmoins, en première approximation, nous pourrions considérer que la formule de Freundlich se trouve vérifiée pour des dilutions suffisamment étendues et d'ailleurs dans un intervalle de concentrations relativement grand. Il est donc possible, sans erreurs appréciables, de confondre la première branche de la courbe avec sa direction asymptotique. Le phénomène serait alors représenté par la formule :

$$(I) \quad \gamma = 0,1 C^{0,31}.$$

(¹) Cette courbe a une allure semblable à celle qui est déduite de la formule universelle donnée par M. J. PERRIN et qui représente le système suivant :

$$\begin{cases} \xi = \log x \\ r = \log \frac{x}{1+x} \end{cases} \quad \text{où } x \text{ est un paramètre ;}$$

mais elle ne peut se superposer exactement à la courbe universelle par une simple translation parallèle aux axes de coordonnées.

En calculant de la même façon les autres résultats expérimentaux, on obtient :

II. — *Adsorption du fer par MnO_2 fraîchement précipité.*

$\log C.$	$\bar{1},740$	$0,248$	$0,618$	$0,950$	$1,349$
$\log \gamma.$	$\bar{2},643$	$\bar{2},845$	$\bar{2},934$	$\bar{1},064$	$\bar{1},155$

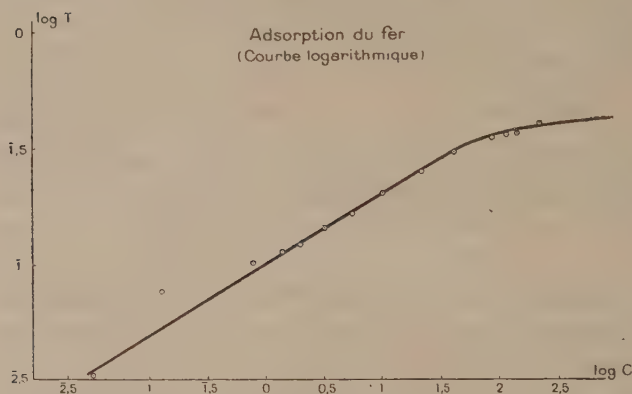


Fig. 7.

III. — *Adsorption du cuivre.*

$\log C.$	$\bar{1},771$	$0,220$	$0,550$	$0,864$	$1,051$	$1,280$	$1,588$
$\log \gamma.$	$\bar{2},267$	$\bar{2},462$	$\bar{2},580$	$\bar{2},740$	$\bar{2},771$	$\bar{2},851$	$\bar{2},924$
$\log C.$	$1,893$	$2,185$	$2,488$				
$\log \gamma.$	$\bar{1},041$	$\bar{1},083$	$\bar{1},121$				

IV. — *Adsorption du nickel.*

$\log C.$	$0,611$	$0,904$	$1,307$	$1,613$	$1,916$	$2,218$
$\log \gamma.$	$\bar{2},301$	$\bar{2},431$	$\bar{2},613$	$\bar{2},653$	$\bar{2},732$	$\bar{2},826$

Dans ces trois derniers cas, la variation de la concentration dans la phase liquide étant moins importante, les points représentatifs se trouvent en deçà du changement de direction et se placent avec une bonne approximation sur des droites.

Ces droites conduisent respectivement aux formules :

$$(II) \quad \gamma = 0,057 C^{0,31} \quad (III) \quad \gamma = 0,027 C^{0,32}$$

$$(IV) \quad \gamma = 0,014 C^{0,31}$$

On remarque qu'elles sont toutes à peu près parallèles et cependant on a fait varier, d'une part la nature de la substance adsorbée (courbes I, III, IV), d'autre part la surface de l'adsorbant (courbe II).

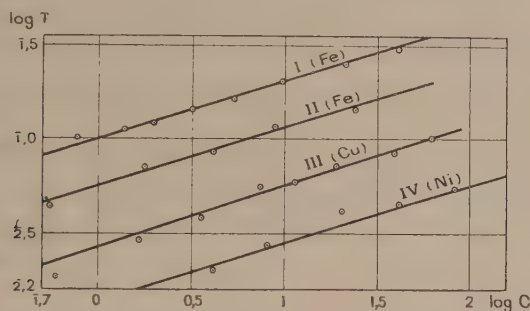


Fig. 8.

Ce résultat peut s'interpréter de la façon suivante :

Pour un même accroissement de la concentration moléculaire de la liqueur, l'accroissement moléculaire relatif de substance fixée sur l'adsorbant est indépendant à la fois de la nature de cette substance et de la surface offerte à l'adsorption.

Ainsi, lorsque la concentration moléculaire dans la solution passe du simple au double, la concentration relative de substance fixée sur le précipité augmente ici, quelque soit le cas envisagé, de 23,97 o/o.

Ces résultats nous permettront en outre de fixer la signification des coefficients dans la formule de Freundlich qui, représentant assez exactement le phénomène, facilitera la suite des raisonnements, et d'en déduire une conception nouvelle du mécanisme de l'adsorption.

Soit :

$$y = KC^m, \text{ cette formule.}$$

On voit que m , coefficient angulaire des droites, est indépendant de la surface offerte par le support et de la nature des substances condensées.

L'ordonnée à l'origine K est soumise au contraire à ces facteurs. On peut la considérer comme la somme de deux constantes ; l'une représentant un coefficient de spécificité pour les substances solubles, l'autre caractérisant la surface du précipité.

Nous pouvons maintenant aborder le problème dans son ensemble.

Ce qui vient d'être dit montre qu'on ne peut chercher la cause *initiale* de l'adsorption dans une réaction entre la phase solide et les substances en solution, puisque la loi d'évolution est toujours la même quelles que soient ces substances.

Comme d'autre part, la variation du phénomène obéit, dans tous les cas et *de la même façon* à la variation de la concentration, on est amené à penser que la cause première doit se trouver dans l'effet de la dissolution sur le sel soluble lui-même.

Reprenons en effet à la formule de Freundlich.

Celle-ci offre une grande analogie avec celles qui représentent la répartition d'une substance entre deux solvants.

Pour $m = 1$ il y aurait simple dissolution suivant la loi de Henry.

Pour $m = \frac{1}{2}$ la loi de répartition pourrait s'appliquer encore, en supposant que la molécule se polymérise dans le liquide et se dissocie pour entrer en solution dans la seconde phase (1).

(1) Un exemple analogue est celui de l'acide benzoïque qui possède dans l'eau une grandeur moléculaire normale tandis que, dans le benzène il est principalement formé de molécules doubles.

Si m diminue encore, l'idée que l'adsorbant agit comme simple dissolvant *sur la molécule entière* n'est plus soutenable. Il faudrait alors admettre que la molécule condensée a subi de multiples dissociations.

Mais l'existence de ce coefficient m se comprend facilement si on se souvient que la majeure partie (peut-être même la totalité) de la substance adsorbée est retrouvée à l'état d'hydrate séparé du radical acide. Il est naturel de penser que cet hydrate préexistait dans la solution avant l'adsorption. Or, on a remarqué que l'adsorption d'un sel varie dans le même sens que son hydrolyse. On en déduit forcément que la *fraction* du sel soluble qui prend part à la réaction est précisément la partie hydrolysée de sa base. Le coefficient m (qui en toute rigueur ne devrait pas être constant) serait étroitement lié à cette fraction et la représenterait dans la formule.

D'autre part, la condensation de la fraction hydrolysée se produirait aux dépens de l'*impureté* de l'adsorbant puisque l'expérience montre que la substance condensée remplace, en tout ou en partie, l'oxyde manganoux primitivement fixé au précipité.

Il semble donc que nous puissions dès maintenant concevoir l'adsorption comme le résultat de deux phénomènes simultanés.

1° EQUILIBRE D'HYDROLYSE *donnant naissance à des produits de dissociation.*

2° DÉPLACEMENT DE CET ÉQUILIBRE, *par substitution à « l'impureté » de l'adsorbant, de l'une des fractions des molécules dissociées* (1).

Cette interprétation confirme nos conclusions expérimentales précédentes.

(1) Cette conclusion que nous avons proposée, sous une forme un peu différente, dans une communication à l'Académie des sciences a été confirmée à plusieurs reprises par M. A. CHARRIOT au cours de ses recherches sur l'adsorption des sels solubles (*Thèse Paris*, 1925).

— Elle permet de comprendre que la loi du phénomène soit indépendante de la nature des substances adsorbées et de la grandeur de la surface adsorbante. Dans notre conception ces facteurs peuvent bien diminuer ou accentuer l'adsorption mais les courbes représentatives se déduisent toujours les unes des autres par simple translation.

— Elle explique l'influence de la concentration sur la variation de l'adsorption.

— Elle est en parfait accord avec les résultats généraux obtenus dans l'étude des colloïdes où les phénomènes de la substitution ont été maintes fois observés ⁽¹⁾.

(¹) LINDER et PICTON, *Journ. Chem. Soc.*, 1892, 1895, 1897, 1905.

TROISIÈME PARTIE

ADSORPTION PAR LE BIOXYDE DE MANGANÈSE COLLOIDAL

C'est à propos d'une réaction particulière du permanganate de potassium, que nous mettrons en évidence le pouvoir adsorbant du bioxyde de manganèse colloïdal.

Réduction du permanganate par l'acide arsénieux.

La méthode de Procter Schmidt ⁽¹⁾ pour le dosage du manganèse consiste à titrer l'acide permanganique par l'acide arsénieux.

Comme on le sait, cette réduction ne conduit pas au terme normal qui serait l'oxyde manganeux. Elle est limitée à un oxyde intermédiaire, ne correspondant d'ailleurs pas aux oxydes connus du manganèse.

De nombreux auteurs ont étudié cette réaction.

Les uns se plaçant à un point purement pratique, ont cherché à réaliser les conditions dans lesquelles la réduction se poursuit complètement.

D'autres, au contraire, attribuant à la substance obtenue le caractère d'un composé défini, ont cherché à déterminer sa composition.

En reprenant systématiquement cette étude, nous avons constaté que le prétendu composé n'avait pas un degré

(1) *R. de M.*, Extraits, 1905; voir aussi : RUBRICIUS, *Stahl à Eisen*, 1905, 890.

d'oxydation déterminé mais que celui-ci variait avec les conditions de la réduction.

Ceci nous a permis d'envisager le phénomène sous son véritable jour, par analogie avec les observations faites sur l'adsorption des sels par le bioxyde de manganèse.

Comme on le verra, il résulte de cette étude que la réduction a pour terme du bioxyde de manganèse *colloïdal* et par conséquent impur, dont le degré oxydimétrique peut varier par suite de phénomènes secondaires d'adsorption.

Historique. — Bussy en 1847 et Péan de St-Gilles en 1850 furent les premiers à signaler les difficultés de ce dosage.

Cette réaction a été étudiée par différents auteurs ; Deiss ⁽¹⁾ remarqua qu'il ne se forme pas un sel manganoux. O. Kühling ⁽²⁾ dans son étude sur « la réaction mutuelle de l'acide arsénieux et du permanganate de potasse » avait obtenu la réaction normale en opérant au voisinage de l'ébullition et en solution sulfurique à 10 ou 20 o/o. Il notait que la vitesse de la réaction diminue très sensiblement vers la fin de l'opération.

Le sulfate de zinc paraît faciliter l'action oxydante du $\text{MnO} \cdot \text{K}$. En opérant en présence de ce sel et en liqueur neutre, la molécule de permanganate ne dégagerait plus d'après Kühling que $\frac{3}{2}$ atomes d'oxygène. Tout le permanganate se trouverait donc transformé en bioxyde de manganèse d'après le schéma :



A. Travers ⁽³⁾, dans son intéressant mémoire, a constaté qu'on n'obtient pas les mêmes résultats en versant l'acide arsénieux dans le permanganate ou le permanganate dans l'acide arsénieux.

⁽¹⁾ DEISS, *R. d. M.*, Extraits, 1911, p. 174.

⁽²⁾ *Berichte der deuts. Chem. Gesells.*, t. XXXIV, p. 404, 1901.

⁽³⁾ *R. d. M.*, nov. 1917, n° 6.

1^o En versant le permanganate dans l'acide arsénieux, les résultats varient avec la vitesse d'écoulement (1) ;

2^o En versant l'acide arsénieux dans le permanganate les résultats semblent constants.

D'après ce même auteur, à 1 mg. de Mn correspondraient alors 3 mg. 282 d'acide arsénieux.

Le problème n'étant donc pas complètement résolu, il nous avait semblé nécessaire de reprendre la question en l'état où l'avaient laissée les différents auteurs. Les conclusions obtenues à cette époque ont fait l'objet d'une note à l'Académie des Sciences dans la séance du 6 décembre 1920.

Tout récemment, au cours d'un mémoire sur le dosage du manganèse, M. L. Bertiaux (2), admet qu'il se forme un oxyde salin répondant à la formule Mn^6O^{11} ou le manganèse a le même degré d'oxydation que celui obtenu par A. Carnot (3) en précipitant à l'ébullition une solution de sel manganéux par l'eau oxygénée et l'ammoniaque.

M. Bertiaux opère la réduction à froid, en présence de sels d'argent et en milieu phosphorique. Il arrête le titrage lorsque la solution prend une coloration jaune dont l'aspect peut varier avec la teneur en manganèse jusqu'au jaune brun foncé.

Enfin, dans son dernier mémoire sur ce sujet (4), M. Travers estime qu'on obtient à la fois un sel manganique et du bioxyde de manganèse colloïdal. Cette théorie ne permet pas d'expliquer l'augmentation continue du degré oxydimétrique du composé, sous l'influence de sels étrangers solubles ; phénomène que nous observerons par la suite.

(1) Cependant L. MOSER et F. PERJATEL (*Mon. f. Ch.*, t. XXXIII, pp. 751-757, 1912) ont pu doser l'acide arsénieux en solution chlorhydrique par le permanganate, mais les conditions doivent être rigoureusement déterminées.

(2) *Ann. de Chimie Anal.*, t. VI, n^o 10, 15 oct., 1924.

(3) *Ann. des Mines*, 1894, II, p. 566.

(4) *Bull. Soc. Chim. de France*.

En titrant ainsi que nous l'avons fait, à froid et en solution sulfurique, la fin de la réaction est indiquée par un changement de teinte du permanganate qui vire très nettement au vert clair.

Dans les tableaux qui seront donnés par la suite, chaque chiffre n'a été retenu qu'après trois ou quatre vérifications au moins.

Recherche du degré d'oxydation du manganèse.

On a employé des liqueurs décimales de permanganate de potassium et d'acide arsénieux. La première, titrée à l'aide du sel de Mohr, de l'acide oxalique chimiquement pur et du fer électrolytique a donné comme titre en fer

$$0,005598 \text{ à } 2,10^{-5} \text{ près.}$$

La liqueur d'acide arsénieux était obtenue de la façon suivante :

De l'acide arsénieux porcelanique était purifié par dissolution dans l'acide chlorhydrique, filtration et cristallisation.

Après sublimation des cristaux on recueillait le produit pur qui était séché en l'abandonnant 12 heures dans un dessiccateur à chlorure de calcium. On en dissolvait alors 4 g. 948 exactement pesés dans un petit excès de soude et on neutralisait par l'acide sulfurique. Après addition de 20 g. de bicarbonate de sodium on affleurait à un litre après avoir calculé la correction de température de l'eau distillée. Par cette méthode on obtient une solution rigoureusement décimale.

Dans tous les essais on a opéré à température ordinaire, en versant l'acide arsénieux dans le permanganate. Les prélèvements de MnO^4K acidifiés par SO^4H^2 étendu étaient dilués à 100 cm^3 .

La fin de la réaction est indiquée comme nous l'avons déjà dit par la teinte vert clair que prend la solution.

Pour que le virage soit net il faut faire varier l'acidité de la solution avec la proportion de manganèse.

Nous appellerons :

N' le nombre de milligrammes d'acide arsénieux employés.

N le nombre de milligramme de manganèse correspondant.

Cm ³ de MnO ⁴ K prélevés	N	N'	$\frac{N'}{N}$	Acidité sulfurique cm ³ de SO ⁴ H ² au $\frac{1}{2}$	Ecart de la moyenne
2	2,202	7,422	3,370	0,5	+ 0,052
5	5,505	18,060	3,281	1	— 0,037
10	11,010	36,615	3,326	2	+ 0,008
15	16,515	54,675	3,311	3	— 0,007
20	22,020	72,983	3,314	4	— 0,004
25	27,525	91,043	3,308	5	— 0,010
Moyenne			3,318		
Trouvé par Travers			3,282		— 0,036

L'erreur due aux liqueurs primitives et dont se trouve entaché le rapport $\frac{N'}{N}$ n'affecte que la troisième décimale.

Elle est négligeable devant les erreurs provenant des opérations ultérieures et que nous fournit après un calcul rapide l'examen du tableau.

On trouve ⁽¹⁾ $\varepsilon \leq \pm 3,10^{-2}$ ce qui permet d'écrire

$$3,28 \leq \frac{N'}{N} \leq 3,35.$$

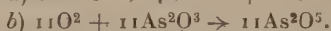
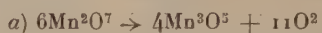
⁽¹⁾ Les 7 séries d'expériences qui figurent au Tableau I s'écartent de la valeur moyenne du rapport $\frac{N'}{N}$ dans des proportions respectivement inférieures à 5.10^{-3} pour la première, 4.10^{-2} pour la seconde et le chiffre de M. A. Travers, 1.10^{-2} pour les quatre dernières. L'erreur moyenne sera donc $\varepsilon = \pm \sqrt{\frac{61}{7}} 10^{-2}$ soit 3.10^{-2} .

Parmi toutes les combinaisons que nous offrent ces valeurs du rapport $\frac{N'}{N}$ nous choisirons celle qui s'exprime par la formule la plus simple. Elle est donnée par l'égalité :

$$\frac{N'}{N} = 3,3.$$

Dans ce cas, en effet, à un atome de manganèse (54,93) correspondent $\frac{54,93 \times 3,3}{197,92}$ ou 0,91586... molécules d'acide arsénieux.

En exprimant en chiffres entiers ces rapports on peut écrire schématiquement comme suit l'équation de la réaction :



On constate sur le tableau suivant que l'équation adoptée est expérimentalement vérifiée à une goutte près.

Correspondance adoptée : 1 mg. de Mn pour 3 mg. 3 d'As²O³.

Mg. de Mn	Cm ³ d'As ² O ³		Différences en cm ³
	trouvés	calculés	
2,202	1,5	1,47	+ 0,03
5,505	3,65	3,67	- 0,02
11,010	7,4	7,34	+ 0,06
16,515	11,05	11,01	+ 0,04
22,020	14,75	14,69	+ 0,06
27,525	18,4	18,35	+ 0,05

Vérification.

Malgré la concordance des résultats, nous avons tenu à les vérifier par une autre méthode.

Nous avons remarqué que la solution vert émeraude du

nouvel oxyde est complètement réduite par des substances très actives telles que sel de Mohr, acide oxalique, etc... qui la rendent incolore par transformation en sel de l'oxyde manganoux. C'était là un nouveau moyen de déterminer le degré oxydimétrique de cette solution.

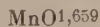
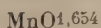
La technique consiste à partir d'une quantité connue de permanganate qui est réduite par l'acide arsénieux dans les conditions où on a opéré jusqu'à maintenant. La solution verte est alors complètement réduite par l'acide oxalique dont l'excès est titré en retour au permanganate.

Prise d'essai MnO^4K $\left(\frac{\text{N}}{10}\right)$	Mg. de Mn contenus dans la solution	Oxygène allié à Mn pour former MnO	Acide oxalique $\left(\frac{\text{N}}{10}\right)$		Oxygène disponible
			introduit dans la liqueur verte	brûlé par le suroxyde	
cm^3	mg.	mg.	cm^3	cm^3	mg.
9,86	10,83	3,15	10,05	2,57	2,06
19,11	20,99	6,12	10,0	5,21	4,17
24,65	27,08	7,89	10,0	6,5	5,20

Les rapports en poids des quantités d'oxygène disponible et d'oxygène allié au manganèse pour former MnO sont respectivement dans chaque essai :

$$\frac{2,06}{3,15} = 0,654 \quad \frac{4,17}{6,12} = 0,681 \quad \frac{5,20}{7,89} = 0,659.$$

Les formules exprimant le degré d'oxydation deviennent :



dont la moyenne est :



ou



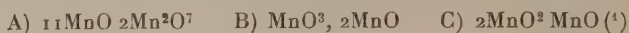
(¹) Ce composé a déjà été signalé par REISSIG, *An. Chem. Pharm.*, 103-27, 1857.

Les deux méthodes conduisent donc à des résultats concordants.

Etude de la formule.

Sans préjuger du caractère défini de la substance analysée il est permis de chercher si un développement de sa formule pourrait correspondre à une réalité.

Cette formule se développe de trois manières différentes qui font apparaître les oxydes déjà connus du manganèse.



Les formules A et B peuvent être écartées immédiatement si on les considère comme caractérisant un composé défini. Dans le premier cas la molécule donnerait selon toute probabilité une coloration violette à la solution. Dans la seconde expression il est impossible d'admettre qu'un manganate puisse exister en solution acide.

Par contre, plusieurs circonstances paraissent *a priori* plaider en faveur de la composition C.

On remarque en effet que *la solution chauffée ou abandonnée au repos ne tarde pas à se décomposer*. Elle brunit et laisse déposer un précipité noirâtre qui semble du bioxyde de manganèse.

La liqueur qui surnage le précipité devient avec le temps limpide et incolore, mais il reste du manganèse en solution, à l'état probablement de sel manganeux.

La première idée est donc de considérer l'oxyde Mn^3O^5 comme un *manganite manganeux* dans lequel les deux tiers du manganèse entreraient sous forme de bioxyde. Ce dernier, dans un état instable, précipiterait à la faveur du temps ou de la température.

Il fallait alors s'assurer qu'après *complète précipitation*,

(¹) Ce développement comprend le suivant : $\text{MnO}^3, \text{Mn}^2\text{O}^3$.

il resterait bien un tiers seulement du manganèse en solution. Les difficultés d'analyse d'une si faible quantité de matière sont assez grandes et peuvent suffire à expliquer les résultats peu satisfaisants qui ont été obtenus.

De ces essais il faut retenir seulement que la concentration en manganèse de la solution semble diminuer avec le temps.

La solution verte, de concentration connue était abandonnée au repos jusqu'à ce que la liqueur surnageant le précipité paraisse limpide et incolore. Après filtration du dépôt on précipitait le manganèse restant en solution par l'eau oxygénée et l'ammoniaque (A. Carnot). Le précipité obtenu était dissous dans l'acide oxalique, dont on déterminait l'excès par un dosage au permanganate.

Manganèse				Temps de dépôt
Contenu dans la solution verte	Restant en solution			
	théoriquement	Résultat expérimental		
1	27 mg. 5	9 mg. 2	8 mg. 6	quelques heures
2	16,5	5,5	5,6	»
3	11,0	3,7	1,5	2 jours
4	16,5	5,5	1,7	4 jours
5	»	»	2,3	»

En rapprochant les essais 2, 4 et 5 on constate d'abord que la précision des résultats est peu satisfaisante. Une conclusion définitive tirée du tableau précédent serait hâtive et sans valeur. Il semble bien pourtant que la concentration de la phase liquide diminue avec le temps.

Sans rien conclure nous nous bornerons donc à enregistrer le fait que la solution verte abandonnée au repos ou chauffée précipite un oxyde, dont la quantité varie lentement avec le temps.

Variation des facteurs indépendants.

Ainsi, aucune expérience directe ne peut nous éclairer sur la nature du composé obtenu. Il ne reste alors qu'à en étudier la composition dans tous les cas où varient les *facteurs indépendants* qui président à sa formation.

Dans ce but on a fait varier l'acidité, la température, la nature et la masse des substances en présence, etc..

a) Influence de l'acidité.

Au cours des précédents essais, on avait observé que :

1^o Si la solution de permanganate n'est pas suffisamment acide, la coloration verte ne s'obtient pas ; le virage est jaune, difficile à déterminer exactement. Enfin la liqueur se trouble et précipite très rapidement.

En solution neutre, le trouble apparaît pendant le titrage.

2^o En augmentant l'acidité on obtient une liqueur de plus en plus stable mais, la teinte du virage n'est plus nette et la solution prend une coloration tirant sur le rose.

D'ailleurs, si on part d'une solution verte et qu'on l'additionne d'un grand excès d'acide, elle devient nettement rose et semble transformée en sel de sesquioxyde, comme l'établissent les essais qui suivent.

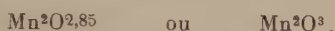
Un grand excès d'acide ayant été ajouté à la solution verte, on réduit par l'acide oxalique la liqueur devenue rose et on titre en retour au permanganate.

Mn solution verte	SO ⁴ H ² (50° B ^é) ajouté La solution devient rose	Oxygène allié pour former MnO	Acide oxalique $\left(\frac{N}{10}\right)$ brûlé par le suroxyde	Oxygène disponible
mg. 10,83 10,83	cm ³ 60 100	mg. 3,15 3,15	cm ³ 1,62 1,72	mg. 1,3 1,38

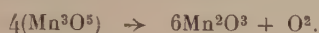
Les rapports de l'oxygène disponible à l'oxygène combiné sont donc :

$$\frac{1,3}{3,15} = 0,413 \quad \text{et} \quad \frac{1,38}{3,15} = 0,438.$$

Le composé répondrait donc à la formule :



Il y aurait donc perte d'oxygène en acidifiant la solution verte :



On a, dans les essais suivants, déterminé les limites d'acidité entre lesquelles la titration s'effectue avec virage au vert net.

Les solutions de permanganate étant diluées à 100 cm³ ont été acidifiées avec SO⁴H² à 50° Bé.

MnO ⁴ K $\frac{N}{10}$	Acidité sulfurique (50° Bé)	
	Limite inférieure	Limite supérieure
cm ³	cm ³	cm ³
5	1	5 à 6
10	2	7 à 8
15	2 à 3	9 à 10
20	2 à 3	11 à 12

En deçà de la limite inférieure, la solution prend une teinte jaune et précipite rapidement.

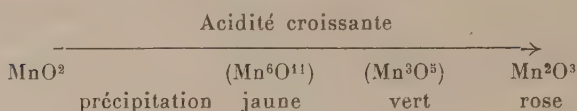
Au delà de la limite supérieure la coloration est rougeâtre la précipitation lente.

Le degré d'oxydation du composé de réduction varie donc avec l'acidité. Cette variation est progressive et l'instabilité de la liqueur neutre indique que dans ce cas, il se forme surtout du bioxyde. Remarquons d'autre part que, selon la force et la concentration de l'acide employé, on a trouvé des degrés différents passant par Mn⁶O¹¹ (1) et (Mn³O⁵) pour

(1) L. BERTIAUX, *loc. cit.*

aboutir à Mn^{2+} , soit une diminution continuelle de l'oxygène pour une augmentation de l'acidité. Si nous considérons enfin, que l'oxydation ne varie que lentement avec l'acidité et que cette variation n'est pas sensible dans les limites étroites où nous nous étions primitivement placés, on est conduit à penser qu'elle s'effectue de façon absolument *continue*.

Ainsi, selon la nature et la concentration de l'acide, l'état d'oxydation du composé obtenu par réduction, varierait sans aucune discontinuité entre deux oxydes bien définis.



Nature de l'acide employé. — Acide nitrique. — Les virages sont verts, très nets et les limites d'acidité semblent reculées.

Ainsi, avec 6 cm³ de MnO_4K on peut opérer entre 2 et 10 cm³ d'acide.

Acide tartrique. — Le virage n'est jamais net. La coloration passe du jaune-rouge au jaune clair puis la liqueur devient incolore. Ces transformations s'effectuent d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

Acide tartrique sulfurique. — Mêmes observations.

Acide phosphorique à 45°. — On obtient une teinte violet comme l'avait remarqué Travers qui croit y trouver la formation d'un phosphate manganique stable.

b) Influence de la température.

Les essais ont été effectués à température ordinaire, cependant si on procède à la titration dans la glace fondante, le terme de la réaction reste le même. Je rappelle qu'à l'ébullition et d'après Kühling la réduction est complète et conduit à un sel manganeux.

c) *Influence des substances en présence.*

Nous avons d'abord éliminé l'influence possible du potassium en préparant une liqueur décimale d'acide permanganique MnO^4H . Le virage obtenu en réduisant cette solution à l'acide arsénieux est moins net. Ceci s'explique par le fait qu'il est nécessaire d'opérer en présence d'acide et que l'acide sulfurique peut aider la décomposition de MnO^4H , moins stable que MnO^4K .

Néanmoins, le terme de la réaction ne semble pas modifié.

20 cm ³ , MnO^4H N/10	6 cm ³ SO^4H^2	étendus à 100 cm ³	virent par 14 cm ³ 9 As^3O^3
20	» 4	»	14 cm ³ 8 »
20	» 3	»	14 cm ³ 8 »
20	» 0	»	titration impossible

Quantité théorique d'acide arsénieux pour obtenir (Mn^3O^3) :
14 cm³ 65.

Par contre le permanganate d'argent ne conduit pas au même terme de réduction. L'oxyde obtenu renferme une proportion plus grande de bioxyde.

20 cm³ de MnO^4Ag (N/10) additionnés de 4 cm³ d'acide sulfurique étaient étendus à 100 cm³. Le virage vert était obtenu pour les quantités suivantes d' As^3O^3 (N/10).

12 cm³ 8 12 cm³ 85 12 cm³ 85 12 cm³ 75

au lieu de 14 cm³ 65 (quantité théorique pour Mn^3O^3).

L'argent ayant en conséquence, une influence considérable nous avons repris ces essais d'une manière différente :

A 20 cm³ de MnO^4K (N/10) acidifiés par 4 cm³ de SO^4H^2 et étendus à 100 cm³ on ajoute des quantités croissantes de nitrate d'argent.

						MnO ⁴ Ag ↓					
NO ³ Ag (mol.-mg.).	0,000	0,012	0,018	0,235	0,353	0,412	0,588	1,117	5,885	11,772	
As ² O ³	14,65	14,37	13,33	13,08	12,88	12,78	12,68	12,58	12,68	12,58	
correspondant cm ³	↓ (Mn ³ O ³)			↓ (Mn ⁶ O ¹¹)							

On retrouve dans ce tableau le chiffre obtenu plus haut en partant du permanganate d'argent (N/10). 20 cm³ de cette solution contiennent en effet un poids d'argent correspondant à une addition de 0,4 mol mgr.

Cette concordance nous indique en outre que *seul* dans ce cas, le cation Ag⁺ exerce une influence sur le degré oxydimétrique du composé. L'ion K⁺, ainsi qu'il a été constaté plus haut, de même que l'anion (NO³) n'ayant aucune action.

L'acide arsénique en quantité notable agit dans le même sens mais d'une façon beaucoup moins appréciable :

20 cm ³ MnO ⁴ K (N/10)	4 cm ³ SO ⁴ H ²	dilution : 100 cm ³					
As ² O ³ (mol.-mg.).	0,000	0,013	0,065	0,130	0,652	1,305	2,610
As ² O ³	14,7	14,7	14,7	14,7	14,65	14,45	14,4
correspondant cm ³		↓ (Mn ³ O ³)					

L'addition de sulfate manganoux conduit jusqu'au bioxyde de manganèse.

20 cm ³ MnO ⁴ K (N/10)	4 cm ³ SO ⁴ H ²	dilution : 100 cm ³					
SO ⁴ Mn (mol.-mg.).	0,000	0,418	0,836	1,254	1,672	2,508	
As ² O ³	14,7	13,4	12,8	12,3	12,1	11,8	(?)
correspondant cm ³		↓ (Mn ³ O ³)	↓ (Mn ⁶ O ¹¹)		↓ MnO ²		

Le degré d'oxydation du composé obtenu semble même dépasser le bioxyde, mais il faut remarquer que le virage devient de moins en moins net à mesure qu'augmente la proportion de sulfate manganoux ajouté. La solution se trouble

alors très rapidement et les deux derniers chiffres n'ont été conservés qu'à titre d'indication.

Nous rappelons enfin qu'en liqueur neutre et en présence de sulfate de zinc, Kühling obtient le bioxyde de manganèse comme terme de réduction.

L'influence d'autres sels, tels que les sulfates de nickel et de cuivre, n'a pu être examinée avec rigueur en raison de leur

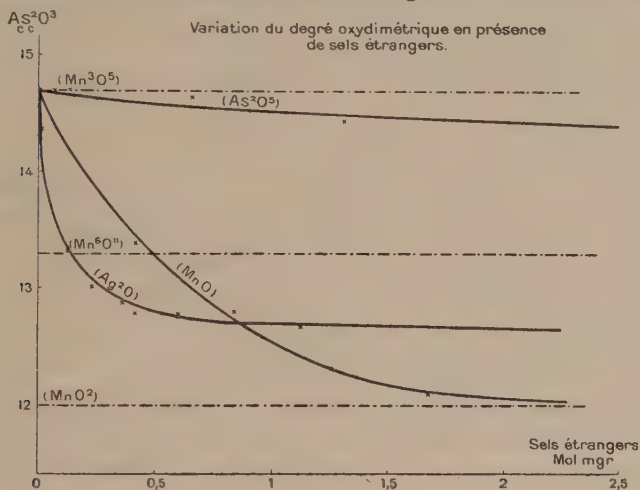


Fig. 9.

propre coloration qui masque le virage. Ils semblent cependant augmenter la proportion de bioxyde formé.

Par contre, ni le sulfate d'alumine, ni le sulfate de magnésie, n'ont produit la moindre action.

Ainsi, l'oxyde obtenu par réduction varie et varie d'une manière *absolument continue* selon les circonstances de sa formation. Il devient donc impossible de lui attribuer la formule d'un oxyde défini quelconque. Ce n'est que dans certaines conditions *bien déterminées* qu'il peut prendre les formes $(\text{Mn}^6\text{O}^{11})$ ou (Mn^3O^5) commodes pour des calculs d'analyse, mais auxquelles il faudrait bien se garder d'accorder le caractère d'un nouvel oxyde de manganèse.

Nouveau mode de formation de la liqueur verte.

Cette série continue de composés dérive nécessairement d'un oxyde bien défini quelconque. Il y a tout lieu de penser jusqu'à présent que c'est le bioxyde qui lui donne naissance, puisque c'est à ce terme qu'on aboutit en faisant varier les circonstances de la réduction et que, d'autre part, on connaît les difficultés d'obtenir MnO^2 pur.

Cette supposition se trouve confirmée dans l'étude suivante où on a pu reproduire par un autre procédé la liqueur verte.

On dissout un mélange d'environ 2 g. de permanganate et 6 g. d'arséniate alcalin dans quelques centimètres cube d'eau, puis on y ajoute peu à peu 6 à 8 cm^3 d'acide sulfurique pur. On observe d'abord un violent dégagement d'oxygène, parfois de vapeurs d'acide permanganique lorsque la solution s'échauffe trop rapidement et l'on obtient une solution verte ⁽¹⁾. La coloration se conserve lorsque la solution est diluée à 300 ou 400 cm^3 . Une addition suffisante d'acide la fait virer au rose. Enfin, abandonnée au repos ou chauffée, elle se trouble et précipite, mais moins rapidement que la liqueur de réduction, en raison probablement de la grande différence de concentration.

En fait, cette solution offre tous les caractères de celle qui avait été obtenue par l'action de l'acide arsénieux sur le permanganate de potassium en milieu sulfurique.

Cependant l'analyse a montré que le manganèse y existe à l'état tétravalent.

Sur une première série de prélèvements on a dosé l'oxygène disponible en sus de MnO ; une seconde série, effectuée au

⁽¹⁾ FRANKE, *J. prakt. Chem.* (2), 26. 31, 1887, avait déjà obtenu une solution verte en dissolvant du permanganate dans l'acide sulfurique concentré.

même instant servait à déterminer la quantité de manganèse contenue dans la liqueur.

Afin d'éviter les erreurs inhérentes à chaque méthode, on a employé plusieurs procédés de dosage du manganèse :

a) Précipitation au brome et à l'ammoniaque-titration de $Mn^{6}O^{41}$.

b) Même précipitation, mais réduction de l'oxyde dans un courant d'hydrogène et pesée de MnO .

c) Réduction par l'eau oxygénée, séparation de l'arsenic et dosage du manganèse par la méthode Knorre modifiée (1) ;

d) Réduction par H_2O_2 , séparation de l'arsenic et précipitation du manganèse sous forme de sulfure. Pesée de Mn_3O_4 obtenu par calcination.

Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

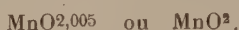
Prise d'essai	Mn dans la prise d'essai [moyenne]	Oxygène allié pour former MnO	Réducteur brûlé par le suroxyde	Oxygène disponible
Solution I :				
cm ³	mg.	mg.	mg.	mg.
10	14,20	4,12	5,239	4,24
10			5,389	
10			5,289	
Solution II :				
10	22,59	6,55	8,02	6,42
10			8,08	
10			7,97	

Les rapports en poids de l'oxygène disponible à l'oxygène allié sont, dans les deux solutions

$$\frac{4,24}{4,12} = 1,029 \quad \frac{6,42}{6,35} = 0,980$$

(1) Appendice II.

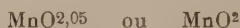
et la composition de l'oxyde s'exprime par la formule



Le dépôt abandonné par la liqueur a été soumis à l'analyse. Après l'avoir filtré et soigneusement lavé, on le séchait sur de la porcelaine dégourdie dans le vide. Il prend alors un aspect noir et brillant.

La substance dissoute dans HCl étendu était séparée de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré. On précipitait alors le manganèse par le sulfure d'ammonium en milieu ammoniacal et pesait après calcination l'oxyde salin Mn^3O^4 .

On a trouvé que 100 mg. contenait 32 mg. 88 de Mn soit 9 mg. 54 d'oxygène allié. Un dosage oxydimétrique effectué sur une autre prise a donné 10 mg. 06 d'oxygène disponible. La formule de l'oxyde est donc



c'est-à-dire que la phase solide renferme le même oxyde que la solution.

La substance noire contient en outre de l'arsenic.

Une analyse complète, effectuée sur un autre échantillon ayant subi les mêmes préparations, a donné les résultats suivants :

Mn o/o	35,99	[au lieu de 32,88 o/o trouvés précédemment].
As	28,06	
S	traces	
O total	35,94.	

La phase solide ne contient pas d'acide sulfurique et sa composition, en outre, varie avec les échantillons ce qui montre immédiatement qu'on ne se trouve pas en présence d'un composé défini.

Nature colloïdale de la solution verte.

Rôle de l'adsorption.

Le problème ne serait qu'en partie résolu si on se bornait à constater que le composé de réduction n'est pas un oxyde nouveau et que la formule (Mn^3O^5) ne doit être retenue que *pratiquement* et pour la commodité des calculs analytiques.

Il faut maintenant expliquer la nature spéciale de cette substance, variable sans solution de continuité avec les circonstances de sa formation.

En passant en revue les caractères distinctifs de cette solution, nous remarquons que :

Sa coloration étrange est tout à fait différente de celle observée jusqu'à présent pour les sels de manganèse en solution acide.

Elle se trouve dans un état instable, de transformation permanente. Son aspect dépend en particulier de son *âge* sans qu'on puisse invoquer d'action extérieure, puisque le précipité qu'elle laisse spontanément déposer se forme aussi bien à l'air, que dans une atmosphère d'hydrogène, de gaz carbonique ou d'azote.

On fait aisément varier sa constitution première à l'aide de différents facteurs et en particulier en opérant la réduction en présence de sels étrangers.

Il y a là une analogie frappante avec les observations effectuées sur les précipités de bioxyde de manganèse. Ceux-ci ne sont jamais purs et se présentent sous la forme d'un *mélange* d'oxydes : ($80 MnO^2, MnO$) par exemple. Leur constitution d'ailleurs varie selon les circonstances de leur formation. S'ils sont précipités au sein d'une solution contenant des substances étrangères, telles que les sulfates de fer par exemple, de nickel, de cuivre, etc., le manganèse diva-

lent est déplacé, tandis que le précipité adsorbe l'hydrate du métal.

On peut même, avec une grande concentration de sel étranger, aboutir au degré d'oxydation correspondant au bioxyde pur. Remarquons que là encore, la variation se fait de manière continue et qu'on obtient tous les degrés d'oxydation, depuis le *mélange* primitif jusqu'au bioxyde. Les courbes de déplacement du manganèse divalent se présentent sous le même aspect, dans les deux cas.

Entre ces deux phénomènes étudiés, il n'y a donc qu'une différence d'ordre de grandeur à l'avantage du composé obtenu par réduction. On a tout lieu de croire que dans la liqueur verte, l'oxyde ne se trouve pas à l'état de solution, mais sous une phase analogue à l'état solide, quoique beaucoup plus dispersée, afin d'expliquer son activité plus grande.

Il ressort de cette discussion que la liqueur verte doit être une *solution colloïdale de bioxyde de manganèse*.

Bien que cette conclusion s'impose et explique les caractères de la solution étudiée tels que, coloration, transformation spontanée, variation continue de sa constitution, la liqueur se présente sous une apparence trop limpide, trop transparente, pour qu'on puisse admettre la nature colloïdale sans en chercher des vérifications.

Les preuves sont multiples.

La formule même que nous avons été conduit à proposer pour représenter l'oxyde obtenu est analogue à la composition attribuée aux colloïdes.

En dehors des colorations imprévues des colloïdes, leurs spectres d'absorption se présente en général différemment de celui des cristalloïdes. Il consiste le plus souvent en une large bande couvrant la moitié du spectre ou davantage.

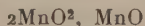
La liqueur verte soumise à cet essai absorbe toutes les radiations du violet au jaune. La bande noire s'étend jusqu'à la radiation de longueur d'onde $0\mu,490$ environ.

On a opéré dans cette expérience avec une solution contenant à peu près 27 mg. de Mn dans 100 cm³ et la solution verte a été examinée immédiatement après sa formation.

Enfin on a observé que malgré son apparente limpidité la solution verte offre le phénomène très net d'*hétérogénéité optique*. Elle diffuse la lumière provenant d'une source très intense et cette lumière est polarisée, comme on peut le voir en l'observant à travers un nicol analyseur.

Composition de la micelle.

La première idée serait de lui attribuer la formule :

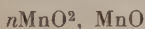


mais il deviendrait alors difficile d'expliquer la présence de quantités importantes de sulfate manganoux dans la solution après la coagulation.

En outre l'étude des colloïdes montre que cette représentation ne peut correspondre à une réalité.

On sait en effet que l'impureté d'une micelle provient d'un composé soluble. Il en résulte qu'il s'établit toujours, pour ce composé, un équilibre de répartition entre la phase liquide et la phase dispersée. Le liquide intermicellaire doit donc contenir en solution une partie du manganèse divalent. On en a, du reste, constaté l'existence dans notre cas particulier.

Le colloïde obtenu aurait alors pour expression :



où n représente un nombre très supérieur à 2.

L'équilibre de répartition peut être modifié si on agit sur un de ses facteurs. C'est ainsi qu'en ajoutant du sulfate manganoux à la solution, avant la réduction, le colloïde se forme dans son milieu protecteur et emprunte à la solution elle-même, l'impureté nécessaire à son existence ; sans que cette

impureté ait besoin de se produire aux dépens du manganèse tétravalent.

Ceci explique parfaitement pourquoi, en présence de sulfate de manganèse, le degré d'oxydation augmente et tend vers celui du bioxyde.

Le résultat est le même si la réduction est effectuée en présence de sels étrangers solubles. Le colloïde emprunte une partie de ces sels.

Il y a là déplacement, en quelque sorte, du manganèse divalent, et le degré d'oxydation augmente.

Enfin, si la solution est abandonnée au repos, le colloïde évolue naturellement vers un état de plus grande stabilité et la précipitation se produit. La composition de la phase solide est, bien entendu, différente de celle de l'hydrosol. Ceci est un fait d'expérience applicable à tous les colloïdes.

Conclusions.

Ainsi depuis l'état solide aggloméré jusqu'à l'état de phase dispersée, le bioxyde de manganèse est capable d'adsorber les sels étrangers solubles. On comprend que ce phénomène ait pu échapper aux recherches conduites dans un esprit purement analytique; l'analyse chimique étant basée en général sur des réactions totales, conduisant à des substances nettement définies. Mais on peut se demander maintenant si, parmi les réactions qui n'aboutissent pas au terme normal et pour lesquelles on emploie des coefficients empiriques, un certain nombre ne sont pas du type de celle étudiée ici.

En particulier, dans la chimie du manganèse, on est amené à penser qu'il peut être dangereux d'assigner une formule complexe à des oxydes supérieurs. Ceux-ci pourraient bien n'être que des composés d'adsorption dont la composition varie avec le mode d'obtention.

APPENDICE

I

APPLICATION DES LOIS DE L'ÉQUILIBRE A LA VARIATION DE L'ADSORPTION AVEC LA TEMPÉRATURE

Si, d'après les recherches précédentes, on admet la réversibilité du phénomène d'adsorption et dans la mesure où cette réversibilité peut être appliquée, les circonstances de l'adsorption d'un sel soluble sont comparables à celles de l'évaporation d'un liquide.

On peut donc appliquer la loi de Le Chatelier-Van't-Hoff au déplacement de l'équilibre par variation de température et en déduire la chaleur latente d'adsorption ⁽¹⁾.

Sous sa forme générale, cette loi peut s'écrire

$$510 \int L \frac{dT}{T^2} + \frac{dC}{C} = 0.$$

En joignant à cette expression la formule de Freundlich

$$\gamma = KC^m.$$

On obtient une relation reliant en elles les quantités

L chaleur latente d'adsorption

γ concentration du sel soluble dans la phase solide

C » » » » liquide

T température.

⁽¹⁾ TITTOFF, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. LXXIV, 1910; a calculé d'une manière analogue la chaleur d'adsorption des gaz qu'il trouve voisine de 5000 calories par mol.-gr.

Avant de tenter cette vérification et pour bien spécifier dans notre cas les conditions d'emploi de la première de ces relations nous montrerons les modifications qu'elle doit subir pour s'appliquer aux phénomènes d'adsorption.

D'après la formule de Clapeyron-Clausius, la variation de la tension de vapeur d'un liquide s'exprime par

$$dF = \frac{L}{A} \cdot \frac{dT}{T} \cdot \frac{1}{V-v}$$

où L représente la chaleur latente du changement d'état considéré, $V - v$ la variation de volume lors de la vaporisation, T la température absolue.

Dans le cas de l'adsorption, et à *concentration constante de la phase solide*, on pourra remplacer dF par la variation $d\pi$ de pression osmotique de la solution.

Il vient donc

$$d\pi = \frac{\lambda}{A} \cdot \frac{dT}{T} \cdot \frac{1}{V-v}$$

λ représente maintenant la chaleur latente d'adsorption.

v , volume de la molécule adsorbée, peut être négligé et on écrira :

$$AVd\pi = \lambda \frac{dT}{T}$$

où :

$$V = \frac{1}{C}$$

Cette formule peut être encore modifiée, si l'on exprime la pression osmotique en fonction de la concentration en *molécules actives*.

$$\pi = mRTC$$

m représentant la partie hydrolysée des molécules adsorbables.

D'où :

$$m \frac{dC}{C} = \frac{\lambda}{AR} \frac{dT}{T^2}$$

et par intégration

$$\frac{1}{AR} \int \lambda \frac{dT}{T^2} - m \int \frac{dC}{C} = \text{Const.}$$

Dans le cas où on peut considérer λ comme constant, on obtient finalement

$$510 \frac{\lambda}{T} + m \text{ Log } C = \text{Const.}$$

Remarquons qu'on peut écrire approximativement d'après Freundlich

$$\gamma = KC^m$$

γ et C représentant respectivement les concentrations de la substance adsorbée dans les phases solides et liquides.

En remplaçant nous aurons la forme définitive

$$- 510 \frac{\lambda}{T} + \text{Log } K = \text{Const.}$$

Presque toujours la chaleur de réaction varie avec la température. La formule précédente n'est donc applicable que pour de faibles variations de températures.

Nous en ferons néanmoins l'essai sur les cas étudiés dans les chapitres précédents, et à cet effet, nous calculerons la chaleur d'adsorption après avoir remplacé les logarithmes népériens par des logarithmes vulgaires.

$$\lambda = - \frac{4,21 (\log K - \log K')TT'}{T - T'}$$

On trouve comme moyenne

$$\lambda = 1.110 \text{ calories.}$$

Le signe de λ confirme qu'une élévation de température, favorisant la transformation endothermique, augmentera l'adsorption.

Comme vérification on peut calculer les différentes valeurs de K , en supposant connue sa valeur à une température déterminée et admettant pour λ le chiffre trouvé plus haut. Par un calcul facile, on obtient :

$$\log K = \log K' - 283 \frac{T - T'}{TT'}$$

Prenons par exemple, $T' = 348^{\circ}$ absolut; soit 75° C. On obtient les résultats suivants :

$$K' = 0,054 \quad \log K' = 2,734$$

Température (absolue)	K	
	Trouvé	Calculé
373	0,057	0,060
348	0,054	»
334	0,050	0,050
308	0,044	0,043
285	0,037	0,037

L'accord est très bon, sauf à la température de l'ébullition, où plusieurs raisons d'ailleurs expliquent le faible écart entre les chiffres trouvé et calculé. Nous retiendrons en particulier, que l'agitation constante de la solution, due à l'ébullition, peut modifier le phénomène en diminuant l'adsorption; que la quantité de réactif précipitant n'était peut-être pas exactement la même dans les opérations effectuées à l'ébullition et dans les séries de mesure qui suivirent.

II

DOSAGE EXACT DU MANGANÈSE, DANS UN FERRO-MANGANÈSE

Principe de la méthode au persulfate.

Le manganèse en solution sulfurique est précipité à l'état d'hydrate de bioxyde par une ébullition avec du persulfate d'ammoniaque.

Le précipité, après refroidissement du liquide, est dissous dans une solution titrée de sulfate ferreux, dont l'excès est dosé par une solution de permanganate.

On calcule alors la quantité de manganèse à analyser en

se basant sur l'oxydation du sulfate ferreux par le bioxyde de manganèse d'après la relation suivante :



qui indique qu'à une partie de fer devraient correspondre 0,492 partie de manganèse.

Or, il ressort des considérations développées dans la première partie, que le précipité obtenu n'est pas du bioxyde pur, mais un pseudo-bioxyde, à formule complexe et variable avec les conditions de sa formation.

Le facteur d'analyse 0,492 doit être trop faible et, en fait, des coefficients empiriques ont été proposés, qui varient selon les auteurs et oscillent entre 0,492 et 0,501 (1).

En outre, Ledebur et Heicke (2) ayant remarqué que le facteur à employer pour l'analyse varie avec la proportion de fer qui se trouve en solution au moment de la précipitation, conseillent de se placer toujours dans des conditions limites maxima de teneur en fer et d'employer alors le coefficient théorique.

Cependant la quantité de fer qu'ils préconisent (0 g. 2 de fer pour 0 g. 2 de manganèse) est nettement insuffisante (voir tableau).

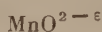
D'autre part il est peu rationnel d'ajouter, en cours d'analyse, de grandes masses d'éléments étrangers, susceptibles de gêner les filtrations et les lavages.

Le mieux est évidemment d'employer dans chaque cas la valeur exacte du coefficient ; ce que nous sommes à même de faire maintenant.

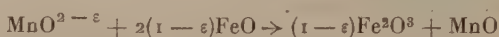
(1) Cette incertitude sur le chiffre à adopter peut entraîner, suivant qu'on choisit un coefficient ou un autre, une erreur de dosage atteignant jusqu'à 1,5 0/0 dans le cas d'un ferro manganèse à 80 0/0. Or, comme on peut lire dans un rapport de la « Commission de chimie de l'Association des chimistes allemands (*Stahl. u. Eisen*, XXIX, p. 850, 1909) » une erreur de 1,2 0/0 représentait en 1909 une somme de 14.000 fr. pour 5 000 tonnes de minerais. Au prix actuel du manganèse cette somme serait considérablement augmentée. On conçoit ainsi l'importance pratique d'une méthode d'analyse rigoureuse.

(2) *Loc. cit.*

En effet, rappelons que le pseudo-bioxyde précipité est de la forme :



on peut écrire comme suit l'équation de réduction :



d'où il résulte qu'à une partie de fer correspondent :

$$\frac{1}{1-\varepsilon} \cdot \frac{\text{Mn}}{2\text{Fe}}$$

parties de manganèse.

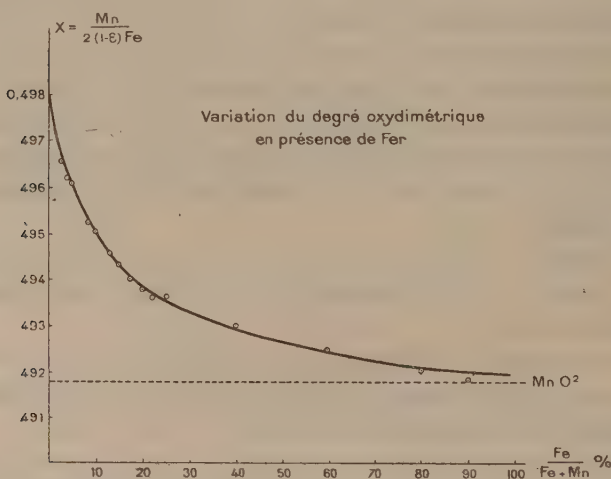


Fig. 10

Désignons par X ce coefficient, variable avec ε . Connaissant ε nous pouvons le calculer facilement et construire la courbe de ces variations en fonction du fer.

Dans ce but nous porterons en abscisses les quantités $\frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mn}}$ o/o (où Fe et Mn sont calculés en milligrammes) et en ordonnées les valeurs de X que l'on trouve dans le tableau

suivant (déterminé d'après les valeurs de ϵ empruntées à la première partie de cet ouvrage).

$\frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mn}}$ o/o	0	2,5	4,2	5	8,5	10	12,9	15
X	0,4980	0,4965	0,4962	0,4961	0,4952	0,4951	0,4945	0,4943
$\frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mn}}$ o/o	17,3	20	21,9	25	40	60	80	90
X	0,4940	0,4938	0,4937	0,4936	0,4930	0,4925	0,4920	0,4918

Le problème revient maintenant à déterminer la proportion de fer contenu dans l'échantillon de ferro-manganèse à analyser. On en déduira le facteur d'analyse, en se reportant à la courbe.

A cet effet, on effectue le titrage du manganèse et on emploie pour le calcul, comme titre en manganèse du permanganate, son titre en fer multiplié par le coefficient approximatif 0,500. La teneur en manganèse ainsi calculée est *toujours* trop forte. Elle suffit cependant pour déterminer avec une approximation suffisante et, par différence, la teneur en fer pourvu qu'on connaisse les autres impuretés contenues dans l'échantillon.

Or, Ledebur ⁽¹⁾ estime que les corrections dues aux impuretés (C, Si, P, S, Cu, SiO², etc.) sont les suivantes ⁽²⁾ :

⁽¹⁾ BREARLY et IBBOTSON, *Analyse des Matériaux d'Acierie*.

⁽²⁾ Il peut être intéressant de connaître l'erreur introduite par l'usage du tableau de LEDEBUR. Plaçons-nous dans les cas les plus défavorables ; et supposons que la teneur en fer ne soit estimée qu'à 3 o/o près. Dans la portion descendante de la courbe où son influence est le plus sensible, la variation moyenne est de 0,14 pour cent de fer, soit 0,42 pour 3 o/o, ce qui entraîne une erreur relative de 0,07 o/o sur la teneur en Mn de l'échantillon.

Si nous prenons maintenant un échantillon contenant, non plus 90 o/o de Mn mais 20 à 60 o/o, ce qui est le cas le plus fréquent, une approximation de 3 o/o dans la teneur en fer ne donne plus lieu qu'à une erreur inférieure à 0,01 o/o.

Notons maintenant que la teneur en fer est connue en général à 1/2 o/o près et non à 3 o/o, ce qui rend infiniment faible l'erreur commise sur le résultat de l'analyse.

7,5 s'il y a moins de 20 o/o de fer, c'est-à-dire plus de 70 o/o de Mn
 6,5 » 20 à 45 o/o » 50 à 70 o/o »
 6,0 » 45 à 65 o/o » 30 à 50 o/o »
 6,5 s'il y a plus de 65 o/o de fer, c'est-à-dire moins de 30 o/o de Mn

Ce procédé donne des résultats à 1/2 o/o, parfois même à 2 et 3 o/o près. Ceci est néanmoins très suffisant pour connaître approximativement la teneur en fer.

Ainsi après avoir déterminé par simple différence la quantité de fer contenue dans la prise d'essai, on calculera le rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mn}}$ o/o et se reportant à la courbe où ces quantités figurent en abscisses, on lira directement la valeur du facteur exact d'analyse à employer.

Il suffit maintenant de multiplier par le coefficient X ainsi trouvé, la quantité de permanganate utilisée dans le titrage, pour obtenir le pourcentage exact, cette fois, du manganèse.

Pour simplifier les calculs et rendre l'usage de la courbe plus rapide, on a été amené à construire une seconde courbe servant d'abaque de correction.

En abscisses figurent les « pour cent » de manganèse calculés en prenant comme coefficient le chiffre trop fort 0,500, et en ordonnées les quantités correspondantes à retrancher pour avoir un pourcentage corrigé.

Les valeurs de l'abaque de correction sont consignées dans le tableau suivant, calculé à l'aide de la première courbe et de l'estimation des impuretés due à Ledebur, d'où la courbe (fig. 11).

(Mn) o/o approximatif à calculer au moyen du facteur 0,500	Impuretés (d'après Ledebur)	Teneur en fer de l'échantillon	$\frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mn}} \cdot 100$	X coefficient dédruit de la courbe	$\frac{\text{X}}{0,500} (\text{Mn})$	Y (à retrancher)
90	7,5	2,5	2,7	0,49665	89,40	0,60
85	7,5	7,5	8,1	0,49530	84,20	0,80
80	7,5	12,5	13,5	0,49440	79,10	0,90
75	7,5	17,5	18,9	0,49395	74,09	0,91
70	6,5	23,5	25,1	0,49350	69,09	0,91
65	6,5	28,5	30,5	0,49330	64,13	0,87
60	6,5	33,5	35,8	0,49310	59,17	0,83
55	6,5	38,5	41,2	0,49290	54,22	0,78
50	6,0	44,0	46,8	0,49270	49,27	0,73
45	6,0	49,0	52,1	0,49255	44,33	0,67
40	6,0	54,0	57,5	0,49240	39,39	0,61
35	6,0	59,0	62,8	0,49230	34,46	0,54
30	6,0	64,0	68,1	0,49215	29,53	0,47
25	6,5	68,5	73,2	0,49210	24,60	0,40
20	6,5	73,5	78,6	0,49195	19,68	0,32
15	6,5	78,5	83,9	0,49190	14,76	0,24
10	6,5	83,5	89,3	0,49185	9,84	0,16
5	6,5	88,5	94,7	0,49180	4,92	0,08

A l'aide de ces données, nous proposerons les modifications suivantes à la méthode Knorre, qui acquiert ainsi une exactitude pratiquement parfaite avec des calculs plus simples.

Méthode Knorre modifiée. Marche de l'analyse.

On dissout à chaud dans un petit becher, 0,2 à 0,5 g. de matière pour les ferro-manganèses ; 0,5 à 1 g. pour les spiegels, à l'aide de 25 cm³ de SO⁴H² au quart, additionnés de quelques gouttes de NO³H pur. L'attaque terminée, on évapore jusqu'à commencement de fumées blanches pour chasser l'acide nitrique et insolubiliser la majeure partie de la silice. On dilue, filtre à chaud dans un vase à précipitation et, après quelques lavages, on remplit le récipient jusqu'aux deux tiers environ.

Dans le cas où l'attaque aurait nécessité une quantité trop forte d'acide, on neutraliserait le filtrat par l'ammoniaque et réacidifierait par 5 cm³ d'acide sulfurique pur.

On ajoute alors à la solution 10 g. de persulfate d'ammoniaque et l'on porte à l'ébullition pendant un quart d'heure, en évitant les pertes par projections au moyen d'un grand verre de montre.

On laisse refroidir quelques instants et ajoute de nouveau 5 g. de persulfate, puis on fait encore bouillir durant 5 minutes. On filtre sur filtre à grain serré et lave un certain temps à l'eau tiède, en recueillant le filtrat et les eaux de lavage.

Le filtre et son contenu sont jetés dans le récipient même où a été effectuée la précipitation.

On ajoute alors un excès d'une solution de sel de Mohr à 50 g. par litre (titrée par rapport à du permanganate) et 25 cm³ de SO⁴H² au quart.

Lorsque la dissolution du précipité est parfaitement achevée, on dilue à l'eau froide, on dose l'excès de sel de Mohr par du permanganate à 40 o/o environ, dont le titre en fer est exactement déterminé.

Calculs. — Soit n le nombre de cm³ de permanganate correspondant à la quantité de sel de Mohr employé; n' le nombre de cm³ de permanganate de retour et p le poids de la prise d'essai.

Si t est le titre en fer du permanganate, son titre approximatif en manganèse sera $\frac{t}{2}$, et le manganèse contenu dans le précipité sera donné à peu près par la formule :

$$(\text{Mn}) \text{ o/o} = (n - n') \frac{t}{2} \times \frac{100}{p}.$$

De cette quantité (Mn) o/o, on retranchera la correction Y indiquée par l'abaque. Pour l'obtenir, on lit sur l'axe des abscisses le chiffre (Mn) et on détermine sur la courbe le point correspondant de l'axe des ordonnées.

On a ainsi :

$$(Mn) \text{ o/o} - Y.$$

Il est indispensable de tenir compte des traces de Mn restées dans le filtrat et les eaux de lavage, ainsi que celles qui se trouvent retenues dans la silice.

On calcinera donc la silice ; on en fera le départ à l'HF et SO_3H^2 jusqu'à fumées blanches, puis on reprendra par l'eau et joindra aux filtrats précédents.

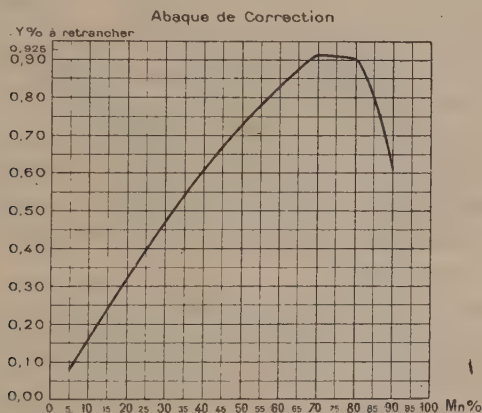


Fig. 11.

Dans la liqueur ainsi obtenue, on versera 20 cm³ d'une solution saturée de SO_4Ag^2 et 1 à 2 g. de SO_4Am^2 et portera quelques minutes à 60°. Après refroidissement, on titrera par réduction à l' As_2O_3 à 0,5 g. 0,0 (correspondant à 0,18 mg. de Mn par cm³). Soit *c* le nombre de cm³ ainsi trouvé. Le manganèse à ajouter est donné par la formule :

$$Z = \frac{100}{p} \cdot c \cdot 0,00018.$$

Et en définitive, le pourcentage du manganèse contenu dans l'échantillon :

$$Mn \text{ o/o} = (Mn) \text{ o/o} - Y + Z.$$

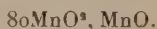
RÉSUMÉ GÉNÉRAL

Dans cet ouvrage, nous avons étudié méthodiquement l'adsorption au sein des solutions salines, par le bioxyde de manganèse. A cet effet, on prépare du bioxyde de manganèse précipité. Sa teneur en oxygène varie avec les conditions de sa précipitation. On l'agite ensuite au sein d'une solution saline où il se charge de l'élément basique du sel.

Le phénomène est parfaitement défini. En le provoquant dans des conditions identiques, on le retrouve toujours semblable à lui-même.

Le choix de l'adsorbant a été imposé par les circonstances, l'étude entreprise étant à l'origine une simple recherche sur une méthode de dosage du manganèse. Par la suite, le bioxyde de manganèse s'est montré très favorable à une étude plus générale des phénomènes d'adsorption.

Il présente, en effet, tous les caractères d'une substance colloïdale précipitée et l'analyse a montré qu'il correspond en gros à la formule :



MnO représenterait la *partie active* ou *impureté* du colloïde.

De nombreux essais ont prouvé que cette *partie active* se trouve plus ou moins déplacée lorsqu'une substance étrangère est adsorbée sur le précipité ; l'importance de ce déplacement dépendant en particulier de la nature de la substance condensée.

Ainsi l'adsorption d'une molécule de fer déplace une

quantité d'*impureté* sensiblement plus faible que ne le ferait celle d'une molécule de nickel ⁽¹⁾.

D'autre part, toutes choses égales d'ailleurs, le nickel est beaucoup moins adsorbé que le fer.

Il semble donc exister une relation très étroite entre l'adsorption d'une substance et son pouvoir de déplacement.

Enfin, la proportion de manganèse divalent diminue et le bioxyde se rapproche de plus en plus de la forme simple MnO^2 à mesure qu'augmente la quantité de substance étrangère adsorbée.

Ayant ainsi étudié la composition de l'adsorbant lui-même, au cours du phénomène, et ceci avec d'autant plus de précision que cette étude semblait avoir été négligée dans les recherches antérieures entreprises sur ce sujet, nous avons abordé le problème de l'adsorption proprement dit.

Nous avons pu confirmer ainsi que c'est un phénomène spécifique, caractéristique de la solution saline et bien plus marqué lorsque les solutions sont étendues.

Nous n'avons d'ailleurs jamais obtenu de combinaison définie entre l'adsorbant et l'adsorbé. Au contraire, dans tous les cas envisagés ici, l'adsorption semblait pouvoir augmenter toujours avec la concentration en sel soluble. Cet accroissement devient pourtant très lent à partir d'une certaine concentration, ce qui provoque un phénomène analogue à une saturation de la phase solide.

Avec la préoccupation constante d'étudier le plus complètement possible ce phénomène sur un même exemple, nous en avons isolé, un à un, les facteurs essentiels et déterminé leur influence sur ce phénomène.

La concentration, l'acidité, la température agissent sur l'adsorption des substances étudiées comme elles agiraient sur l'hydrolyse de ces sels.

Une élévation de température, par exemple, augmente

⁽¹⁾ Nickel, fer, doivent se lire : résidu basique de la dissociation du sel de nickel, du sel ferrique.

l'adsorption tandis qu'une augmentation de l'acidité la fait rétrograder.

Ceci nous a conduit à rattacher l'adsorption à l'hydrolyse des sels solubles et à concevoir le phénomène comme résultant d'un mécanisme complexe :

1° EQUILIBRE D'HYDROLYSE donnant naissance à des produits de dissociation ;

2° DÉPLACEMENT DE CET ÉQUILIBRE PAR SUBSTITUTION A « L'IMPURETÉ » DE L'ADSORBANT, D'UNE DES FRACTIONS DES MOLÉCULES DISSOCIÉES.

Cette conception est confirmée par nos résultats expérimentaux dont voici quelques conclusions (chap. II) :

1° Une partie seulement de la molécule du sel soluble est adsorbée. Il est bien évident que cette scission de la molécule est antérieure à l'adsorption elle-même. La fraction adsorbable préexistant dans la liqueur, résulte nécessairement d'une dissociation hydrolytique.

2° Pour un même adsorbant et quelle que soit la nature de la substance adsorbée, à un même accroissement de concentration moléculaire dans la phase liquide correspond la même augmentation relative du nombre de molécules fixées sur l'adsorbant.

La nature des substances en présence n'agit donc pas sur la loi du phénomène ; seule joue un rôle prépondérant la concentration du sel soluble.

Dans la recherche des facteurs du phénomène, l'étude comparative des isothermes d'adsorption a montré que l'augmentation d'adsorption avec la concentration dépendait de la température à laquelle étaient soumis les essais et diminuait avec cette température. Jamais cependant l'adsorption ne paraît être indépendante de la concentration du sel soluble.

Enfin, pour une même concentration de la phase liquide, la quantité adsorbée croît avec la température.

Tout naturellement, la quantité adsorbée dépend de la grandeur de la surface adsorbante. Nous l'avons fait varier

par des traitements thermiques appropriés et avons chaque fois mesuré les variations corrélatives de l'adsorption.

Les résultats ne sont pas aussi simples qu'on pourrait le penser *a priori*. Ils nous ont conduit à certaines règles énoncées au chapitre III.

On a remarqué, en outre, que si la surface de l'adsorbant peut être diminuée par un traitement thermique prolongé, il n'en est plus de même une fois l'adsorption produite. La surface de l'adsorbant reste alors invariable, tout au moins pendant un temps très long et semble protégée contre la coagulation.

Nous avons montré que l'adsorption se produit, dans certains cas, avec une vitesse finie, obéissant probablement à la règle générale des vitesses de réaction entre systèmes hétérogènes.

Enfin, une étude sur la réversibilité tend à prouver que le phénomène est bien dans un état d'équilibre réversible, mais des résistances passives empêchant le système d'évoluer rapidement rendent ces recherches longues et difficiles.

Pour compléter cette étude nous avons opéré non plus sur le bioxyde de manganèse précipité, mais sur cette même substance à l'état colloïdal dispersé. On le préparait ainsi par simple réduction du permanganate par l'acide arsénieux. Sous cet état le bioxyde de manganèse possède un pouvoir adsorbant encore plus considérable. On peut suivre, dans les *fausses solutions*, les mêmes phénomènes de déplacement, de variation dans la composition de la micelle, mais d'une manière sensiblement plus marquée.

Comme résultats pratiques de cette étude, nous avons donné une méthode rigoureuse de dosage du manganèse dans les ferro-manganèse (appendice).

Nous avons montré que les anomalies constatées dans le dosage du permanganate par l'acide arsénieux étaient dues

à la formation d'une fausse solution, compliquée de phénomènes secondaires d'adsorption par le bioxyde de manganèse colloïdal (troisième partie). Nous pensons d'ailleurs qu'il y aurait intérêt à étudier, dans ce sens, un grand nombre de réactions analytiques qui n'aboutissent pas au terme normal et pour lesquelles on a recours encore à l'emploi de coefficients empiriques.

Nous avons mis en garde contre le danger d'assigner des formules définies à des oxydes supérieurs du manganèse qui pourraient bien n'être que des composés d'adsorption dans le genre de ceux que nous avons décrits (troisième partie).

A un point de vue plus général enfin, nous avons proposé le calcul de la chaleur d'adsorption à l'aide de la loi du déplacement de l'équilibre par variation de température (appendice).

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

	Pages
<i>Techniques expérimentales</i>	2
<i>Théories de l'adsorption</i>	5
<i>Formules d'adsorption</i>	10
<i>Plan du travail</i>	12

PREMIÈRE PARTIE

Variation continue de la constitution de l'adsorbant.

<i>Principe de la méthode de précipitation du bioxyde de man- gânèse et généralités sur sa composition</i>	14
<i>Formule exacte du pseudo-bioxyde précipité en l'absence de sels étrangers</i>	16
<i>Variation du degré oxydimétrique du précipité sous l'in- fluence des sels solubles</i>	18
A) Composition du précipité obtenu en présence de fer.	20
B) Composition du précipité obtenu en présence de nickel.	22
<i>Influence de l'acidité</i>	24
<i>Influence de la masse</i>	26
<i>Conclusions</i>	27

DEUXIÈME PARTIE

Étude de l'adsorption des sels solubles sur les précipités de bioxyde de manganèse.

CHAPITRE PREMIER. — TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

<i>Formation du précipité et adsorption</i>	31
<i>Mesure de l'adsorption</i>	32
<i>Contrôle de la méthode</i>	33

CHAPITRE II. — LES FACTEURS ESSENTIELS
DE L'ADSORPTION

	Pages
1. — <i>Adsorption pendant la formation du précipité.</i>	
a) <i>Adsorption du fer</i>	35
<i>Séparation du fer et du manganèse</i>	35
<i>Contrôle de la méthode d'analyse</i>	36
<i>Résultats expérimentaux</i>	36
<i>Considérations sur l'adsorption du fer</i>	37
<i>Constitution moléculaire du sel adsorbé</i>	38
b) <i>Adsorption du nickel</i>	40
c) <i>Adsorption du cuivre</i>	42
2. — <i>Adsorption sur un précipité déjà formé.</i>	
<i>Adsorption du fer</i>	44

CHAPITRE III. — LES FACTEURS ESSENTIELS
DE L'ADSORPTION (suite)

<i>Influence de l'acidité</i>	47
<i>Influence du sulfate d'ammoniaque</i>	49
<i>Influence de la concentration et de la température. Iso-</i> <i>thermes d'adsorption.</i>	49
<i>Influence de la quantité de réactif précipitant.</i>	53
<i>Modification de l'adsorption par traitement thermique du</i> <i>précipité</i>	54
a) <i>Digestion à l'ébullition. Adsorption à l'ébulli-</i> <i>tion</i>	55
b) <i>Digestion à l'ébullition. Adsorption à tempéra-</i> <i>ture inférieure</i>	57
c) <i>Digestion à 75°. Adsorption à 75°</i>	57
d) <i>Digestion à 75°. Adsorption à l'ébullition</i>	58
<i>Variation de la masse de l'adsorbant</i>	60
<i>Vitesse d'adsorption.</i>	61

CHAPITRE IV. — RÉVERSIBILITÉ ET MÉCANISME
DE L'ADSORPTION

<i>Réversibilité de l'adsorption</i>	63
a) <i>Isothermes</i>	63
b) <i>Isochores</i>	65
<i>Considérations générales sur le phénomène d'adsorption des</i> <i>sels solubles. Hydrolyse des sels solubles et adsorption</i>	67
<i>Mécanisme de l'adsorption.</i>	68

TROISIÈME PARTIE

Adsorption par le bioxyde de manganèse
colloïdal.

	Pages
<i>Réduction du permanganate par l'acide arsénieux</i>	75
<i>Historique</i>	76
<i>Recherche du degré d'oxydation du manganèse</i>	78
<i>Vérification</i>	80
<i>Etude de la formule</i>	82
<i>Variation des facteurs indépendants.</i>	84
<i>a) Influence de l'acidité.</i>	84
<i>b) Influence de la température.</i>	86
<i>c) Influence des substances en présence.</i>	87
<i>Nouveau mode de formation de la liqueur verte</i>	90
<i>Nature colloïdale de la solution verte. Rôle de l'adsorption.</i>	93
<i>Composition de la micelle.</i>	95
<i>Conclusion</i>	96

APPENDICE

1. — <i>Application des lois de l'équilibre à la variation de l'adsorption avec la température</i>	97
2. — <i>Dosage exact du manganèse dans un ferro-manganèse.</i>	100
<i>Méthode Knorre modifiée. Marche de l'analyse</i>	105
RÉSUMÉ GÉNÉRAL	108
TABLE DES MATIÈRES	113

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ
ÉLECTRISATION DE CONTACT

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 28 juillet 1926.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

POUR LE RECTEUR :

L'Inspecteur de l'Académie,

A. THYBAUT.

